

ПОЛЬ ДЕПОВЕР

О, ХИМИЯ!



Для кофейников

ПОЛЬ ДЕПОВЕР

О, ХИМИЯ!

НЕОБЫКНОВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВИКТОРИНЫ, СЕАНСЫ МАГИИ И ПРОЧИЕ ВЕСЕЛЫЕ ИСТОРИИ!

Перевод с французского
В. Строганова



ТЕХНОСФЕРА
Москва
2008

Содержание

Предисловие

Неоспоримо, что в химии, как и в других экспериментальных науках, легче принять абстрактные понятия, когда они произносятся для описания конкретных наблюдений[1]. Вот почему примем абсолютную необходимость исполнять во время основного изложения химические демонстрации, которые иллюстрируют описанные феномены и законы, которые при этом действуют. Все преподаватели должны приложить усилия для того, чтобы дать студентам больше возможности реализовать удивительные вещи, то есть немного «магические» потому, что это требует объяснений, которые поощряют изучать химию с энтузиазмом и эффективностью.

Каждый из нас любит магию, но студенты поначалу не очень любят химию, без сомнения потому, что эта наука им кажется слишком загадочной. С этого момента, «Магия» может стать весьма полезной, как эффективный инструмент для того, чтобы мотивировать изучение химии. Идея здесь — более точно представить различные демонстрационные опыты не как сеансы магии в полном смысле этого слова, которые имеют характер практически необъяснимый, а, скорее всего, как примеры того, что химики могут сделать, благодаря знаниям о химических реакциях и свойствах, которыми они обладают. Возможная цель, таким образом, показать и объяснить химические понятия через наглядные опыты или, как говорят в США, «зачаровывающие» и, конечно, не заставить верить в миф, что химия есть наука мистическая и покрытая мраком. Любопытство студента, который видит или, в идеале, сам осуществляет такие эксперименты, будет от этого усиливаться, что означает много лучшее восприятие различных концепций.

Идея представить химию в увлекательной форме и вызвать интерес к этой науке, подать ее наглядно имела явный успех среди студентов и специалистов. В этой связи необходимо подчеркнуть новаторские работы профессора Уберта Н. Алеа (Принстонский Университет) который без сомнения был «родоначальником» такого подхода, так же как и публикации профессоров Жоржа Л. Гилберта (Университет Денисон, штат Огайо) и Вассама З. Шак-

---

[1] Некоторые дополнительные сведения, или другой хорошо реализуемый опыт, приводится в указательном виде. Лектор может, если хочет, получить информацию о своем сюжете в библиографии на сайте www.dunod.com.

хаширы (Университет штата Висконсин). Очень много книг, посвященных этой тематике, было опубликовано в США и Канаде. С недавнего времени в свободной продаже имеются химические наборы, позволяющие легко реализовать при полной безопасности наиболее зрелищные демонстрации химических опытов (люминесценцию, осциллирующие реакции и т.п.). В некоторых музеях, таких как Научный Музей института им. Франклина в Филадельфии, Музей науки и техники в Чикаго, Немецкий Музей в Мюнхене — и, конечно, в Париже в Музее Открытий, созданном в 1937 году Жаном Пера — Нобелевская премия по физике 1926 года — публика может свободно присутствовать на демонстрациях подобного рода. Различные американские университеты имеют в своем распоряжении, кроме всего прочего, гигантские фургоны, настоящие передвижные лаборатории, которые бороздят страну для того, чтобы возбудить в молодежи интерес к химии.

Цель этой книги иллюстрировать наиболее фундаментальные понятия посредством опытов, забавных историй и других интеллектуальных развлечений, дабы придать им привлекательность. Автор этих строк преподает химию (общую, органическую и фармацевтическую) в Луванском католическом Университете (УКЛ-Брюссель) больше тридцати лет и, в частности, полностью себя посвятил упражнениям и практическим работам, связанным с этой дисциплиной. Это продукт его опыта, внимательного отслеживания литературы и многочисленных контактов с североамериканскими университетами, беспокоящимися об оценивании химии, которая вам тут преподнесена, в свете неофитов. Бесспорно, любознательность есть ключ к знаниям и к успеху.

Поль Деповер,
профессор Луванского католического университета (УКЛ-Брюссель),
приглашенный профессор Университета Лаваль (Квебек)

Благодарности

Автор благодарит госпожу Мишель Паризи и госпожу Жозиан Жореман, а также господ Клода дэ Мэйер, Уолтера Хаддерса и Альфонса Брамса за их значительный вклад в осуществление иконографии. Он высоко оценивает занимательные иллюстрации, выполненные Рашидом Мараи, которые очень хорошо сочетаются с философией книги. И наконец, он находит необходимым выразить всю свою признательность господину Лоран Бертон за его громадную помощь в конкретизации этого издания.

Предостережения

Химические эксперименты вынуждают обращаться с веществами, которые могут представлять некоторую опасность: возгорание, порча одежды, взрыв и т.д. Достаточно маститые химики С.В. Шелль, Ж. Пристли, П.Л. Дюлонг и другие были жертвами несчастных случаев, иногда смертельных. Риск, таким образом, вполне реальный. Ввиду этого, а также токсичности большей части химических веществ, преподаватель призван скрупулезно следовать требованиям безопасности там, где он находится: носить лабораторный халат, защитные очки и перчатки, работать в вытяжном шкафу и т.д. Проверка этикеток на флаконах, содержащих вышеупомянутые химические вещества и особое внимание к предупреждающим об опасности пиктограммам так же, как к значению номеров относительно характера риска (от R1 до R68) и к советам об осторожности (от S1 до S64): никогда не игнорируйте это.

Значение	Символ	Значение	Символ
Токсично (T)		Окислитель (O)	
Раздражающее (Xi) или вредное (Xn)		Коррозийная опасность (C)	
Легко воспламеняемое (F)		Взрывоопасно (E)	

ГЛАВА 1

ИЗ ЧЕГО ВСЕ-ТАКИ ВЕЩЕСТВО СДЕЛАНО?

От большого взрыва до матрешек

Вещество появилось из пустоты около 15 миллиардов лет назад после взрыва сверхплотной, сжатой в точку массы. Такова современная формулировка «гипотезы первоначального атома», придуманная в 1931 году известным астрофизиком профессором Луванского университета (УКЛ) Жоржем Лемэтром. Его английский коллега Фрэд Хойл с сарказмом[1] именовал этот взрыв «создателем колоссальной энергии», «Большим взрывом». Теория «Большого взрыва», справедливость которой впоследствии была доказана, имеет в своем следствии расширение вселенной, названное еще разбеганием галактик. «Большой взрыв» позволил образоваться звездам и реализовать в их недрах ядерный синтез — то, что и объясняет их излучение. В настоящее время принято считать, что к концу их жизни, это означает после синтеза наиболее тяжелых атомных ядер, некоторые звезды в зависимости от типа взрывного процесса (сверхновые) наполняют межзвездное пространство указанными ядрами до того, как разрушить самих себя. Множество этих ядер с соответствующим количеством электронов тогда-то преобразовалось с формированием различных типов атомов, которые и образуют нашу планету.

В обычной жизни мы наблюдаем три агрегатных состояния вещества — твердое, жидкое и газообразное. Наиболее часто, вещества существуют в виде смесей многих составляющих в различных пропорциях (пример: песок, воздух). Эти смеси могут быть однородными (пример: нашатырный спирт, то есть раствор газа аммиака в воде) или неоднородными (пример: золотоносные пески) в соответствии с тем, что в неоднородных смесях различимы частицы разных веществ, а в однородных — нет. Различные физические

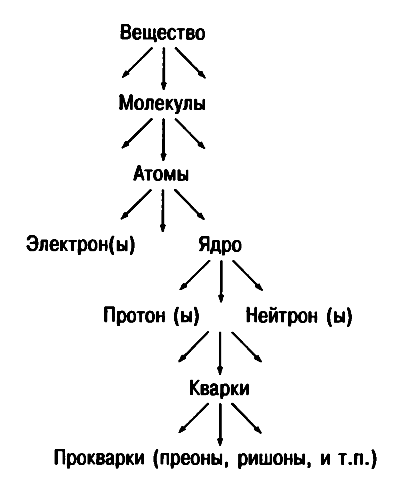
---

[1] На английском языке фраза «Big Bang» звучит иронично, как «Большой Бзынь (Бац и т.п.)». — *Прим. пер.*

методы позволяют разделить составляющие элементы, содержащиеся в смеси: так можно отделить золото от золотоносного песка с помощью дробилки или получить пресную воду из соленой морской воды посредством дистилляции. Эти составляющие элементы, называемые в этом случае чистыми веществами, остаются идентичными самим себе при теоретической попытке их разделения (пример: золото, вода, аммиак). Они образованы из частиц одного типа, которые называются молекулами. Таким образом, молекула является самым маленьким количеством некоторого чистого вещества, способного существовать в свободном состоянии, то есть сохранять свои свойства (например: H_2O молекула воды, NH_3 молекула аммиака). Молекулы, как это показано в двух вышеприведенных примерах, являются результатом объединения атомов. Если молекулы одного чистого вещества состоят из разных атомов, то говорят, что оно сложное (или составное). Каждое сложное вещество обязательно может быть «разложено» на свои составляющие с помощью определенных процессов (например: молекула воды H_2O может быть разделена с помощью гидролиза на молекулы водорода H_2 и кислорода O_2). Молекулы (H_2 и O_2), состоят из атомов одного типа (соответственно H и O), которые являются простыми химическими элементами. Эти элементарные атомы или химические элементы, характеризуются своим порядковым атомным номером Z, который представляет собой номер ячейки, в которой они находятся, в так называемой ***периодической системе химических элементов***. Эта периодическая классификация химических элементов была создана 1 марта 1869 года русским ученым Дмитрием Менделеевым и является пионерским достижением в химии. Некоторые мнемонические фразы, в основном на английском языке, позволяют легко запомнить содержание различных ее периодов (Их прямой перевод на русский язык, естественно, не позволяет запомнить таблицу Менделеева. — *Прим. пер.*). На русском языке можно предложить, например, для второго периода таблицы Менделеева, следующую фразу:

Лишний	**Б**ыл	**Б**илет	**У**	**А**нны	**К**ланяться	**Ф**оме	**Не** надо
Литий	Бор	Бериллий	Углерод	Азот	Кислород	Фтор	Неон

В действительности, каждый атом состоит из тяжелого ядра, практически определяющего полную массу всего атома и очень легких электронов, которые вращаются вокруг ядра на относительно большом расстоянии по сравнению с радиусом самого ядра. Атом с порядковым номером Z содержит Z электронов. Каждый из электронов имеет электрический заряд −1. Соответствующее ядро состоит из нуклонов: Z протонов (эл. заряд +1) и



$A - Z$ нейтронов (заряд 0), A — является массовым числом (атомной массой). После этого было установлено, что нуклоны сами состоят из тройки кварков типов *u* (верх) и *d* (низ), которые являются носителями частичных зарядов (*u* — +2/3, *d* — −1/3).

Протон состоит из трех кварков в обязательном сочетании *uud*, в то время как нейтрон есть результат сборки *udd*. До сегодняшнего дня предполагали, что эти кварки являются наиболее мелкими частицами материи. Однако многие исследователи думают, что есть высокая вероятность того, что кварки состоят из еще более мелких частиц прокварков (преоны, ришоны, и т.п).

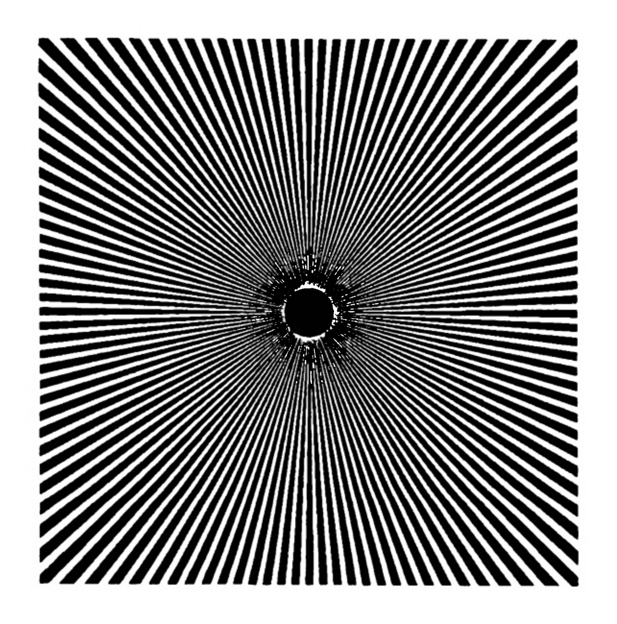
Есть ли конец этой серии матрешек?



Русские куклы — матрешки — в действительности есть ряд раскрашенных полых деревянных кукол, вкладывающихся одна в другую

Орбиты и орбитали – это не одно и то же!

Атомарная модель Бора описывает атомы как миниатюрные планетарные системы: предполагается, что электроны вращаются вокруг ядра по некоторым хорошо определенным орбитам. Волновая механика очень быстро заменила это неадекватное представление моделью с волновой функцией еще называемой волновой областью: 1*s*, 2*s*, 2*p*, и т.д. (см. уравнение Шредингера, которое рассматривается в более специализированных работах). Это успешное представление электронов отвечает правилу Маделунга. На электронных облаках (орбиталях) траектория электронов точно не известна (см. Принцип неопределенности Хейзенберга).



Внимательное изучение приведенной выше муаровой картинки позволяет за счет обмана зрения представить себе одновременное и случайное движение электронов внутри разных атомных орбиталей. Эти электроны, с другой стороны, представляют одно интересное свойство: они выдают сами себя! Действительно, когда некоторые типы атомов разогреваются в пламени го-

релки Бюнсена, тот или иной электрон возбуждается и переходит на более высокий энергетический уровень. Последующий возврат, опускающий электрон до его базового уровня, сопровождается выбросом энергии, которая была поглощена, и это иногда проявляется в виде видимого света. Такой «тест пламени» применяется в аналитической химии для того, чтобы идентифицировать химические элементы. Фейерверк есть не что иное, как применение этого принципа в широком масштабе.



Марка США выпущенная в 1963 году, изображающая фейверк

Эти «тесты пламени» наиболее часто выполняются с помощью платиновой нити, которую погружают в концентрированную соляную кислоту и затем в анализируемое вещество. Вот, для примера, некоторые наблюдаемые типичные цвета:

- литий (Li) красно-карминовый;
- натрий (Na), желтый, не видимый на голубом стекле из кобальта;
- калий (K), голубой лавандовый, но пурпурно-красный на голубом стекле из кобальта;
- барий (Ba), яблочно-зеленый;
- кальций (Ca), оранжево-красный;
- стронций (Sr), кремовый.

Такие тесты могут также реализовываться с помощью бумажных полосок, пропитанных анализируемым веществом, наблюдаться с помощью спрея или баллончика с водородом. Были описаны и другие варианты, требующие иногда дополнительных приготовлений.

Анекдоты по поводу пламени

Искусство использовать остатки

Известный физик и химик Р.В. Вуд из университета Джон Хопкинс, в Балтиморе рассказывал, что когда он был студентом в Германии, он только что обнаружил, что суп, который ему подали, был приготовлен из костей курицы, которую он уже ел раньше. Он взял платиновую проволоку, окунул в свой суп и поместил в пламя спиртовки: появился красный карминовый цвет, характеристика лития. Он сказал: «Вчера, я обсыпал кости курицы оставшейся в моей тарелке хлористым соединением лития (пеплом от сигарет), и сегодня литий в моем супе»!

Секрет Полишинеля

В 1952 году, во время взрыва первой термоядерной бомбы (бомба Н) в Тихом океане, газета «Нью-Йорк таймс» поместила крупным шрифтом в заголовок описание, данное очевидцем: «Насыщенный красно-карминовый цвет...». Все химики между строк поняли, что соединение, подвергнутое термоядерной реакции, было соединением лития (в действительности, его гидридом) к великому разочарованию тех, кто сделал вышеупомянутую бомбу в строжайшей тайне.

Вернемся к электронам. Согласно открытию принца (затем герцога) Луиса де Брогли (нобелевская премия по физике 1929 года), электроны обладают двойственной природой: иногда это частицы, иногда это волны, но никогда и то, и другое одновременно. Тут все зависит от способа их наблюдения то есть от способа приложенного взаимодействия.

Нижеприведенный юмористический рисунок М.Е. Хилла, опубликованного в журнале «Пак» в 1915 году, является красочным примером макроскопической метафоры, иллюстрирующим микроскопическую действительность двойственности волна/частица электрона. Как таковой, в своей сущности, вышеупомянутый рисунок представляет либо молодую женщину, либо древ-



нюю колдунью. Загнутый крючком нос и запавший глаз старой колдуньи есть, соответственно, щека и левое ухо молодой женщины. Кстати, о колье молодой женщины, оно может быть интерпретировано как рот старой колдуньи. Это процесс зрительного восприятия заставляет нас понимать этот рисунок как портрет одной персоны либо юной, либо старой.

Руки, составы и моли: что это за бессмыслица?

Без сомнения каждый знает, что:

- два объекта, когда они вместе, представляют собой пару (например: пара носков);
- 12 объектов одного типа (например: яйца) образуют дюжину;
- 25 листов бумаги соответствуют «руке» (которая не имеет ничего общего с органом осязания).

Но нужно знать также что:

- 12 дюжин некоторого товара (то есть 144 предмета) называется один «гросс» (большой) (откуда слово «гроссист» (оптовый продавец) для продавца оптом);
- 20 «рук» по 25 листов бумаги (то есть 500 листов) продается под термином «состав» (ничего общего с поездом в метро).



В химии 602 210 000 000 000 000 000 000 (то есть $6{,}0221 \times 10^{23}$) единиц (атомов, молекул...) представляет собой один моль (обозначается: mol) вышеуказанных единиц. Эта химическая единица количества вещества, которая эквивалентна количеству некоторого вещества содержащего столько же элементарных частиц, сколько имеется атомов в 0,012 кг углерода 12, является многогранной: она ссылается на огромное количество единиц, но также на массу или объем. Моль есть один из семи основных единиц международной системы единиц (СИ), которая содержит метр (m), килограмм (kg), секунда (s), ампер (A), кельвин(K) и кандела (cd); это слово не нужно путать с другим словом, означающим насекомое. Моль позволяет перейти от бесконечно малого – такого как атомы и молекулы – к макроскопическому масштабу химических манипуляций. Кстати число $6{,}0221 \times 10^{23}$, измеряемое в 1/mol, называется числом Авогадро в честь блистательного итальянского химика Амадео Авогадро ди Карена, который выдвинул гипотезу, что равные объемы разных газов, при одинаковых температуре и давлении, содержат одинаковое количество молекул.

Были придуманы различные аналоги для того, чтобы заставить осознать гигантскую величину числа частиц содержащихся в одном моле. На практике, когда выражают атомную массу некоторого химического элемента в граммах, в действительности



Итальянская марка выпущенная в 1956 году по случаю столетия со дня смерти Авогадро, которая изображает выдающегося ученого, а также его закон, в том виде, в каком он был сформулирован

получают массу одного моля атомов выбранного элемента. В случае молекул, это понятие может быть шире. Складывая атомные массы каждого атома, из которых молекула состоит, получаем молярную массу этой молекулы.

Викторина

Составьте четыре структурных формулы различных веществ, содержащих атомы C (12 г/моль), H (1 г/моль) и O (16 г/моль), молекулы которых имеют одинаковую молекулярную массу 46 г/моль.

Ответ

CH_3–O–CH_3, оксид диметила (C_2H_6O, 46 г/моль);

CH_3–CH_2–OH, этанол (C_2H_6O, 46 г/моль);

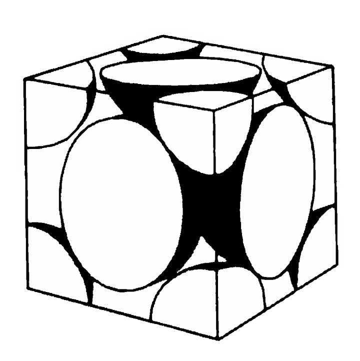
O——O (цикл), диоксациклопропан (CH_2O_2, 46 г/моль);

H–COOH, муравьиная кислота (CH_2O_2, 46 г/моль).

Это не является способом, которого не хватает для того, чтобы определить значение числа Авогадро! Достаточно известные ученые, такие как Жозеф Лосшмидт или Жан Перра в этом запутались! Вот два других достаточно необычных способа:

Доказательство

Предлагается подсчитать количество атомов, которое содержит один моль некоторого химического элемента (например, алюминия) основываясь на данных кристаллографии (что можно найти в CPC справочник по химии и физике, 80-е издание, CPC «Пресс-инк.»; Бока Ратон, Флорида, 2001–2002, с. 4–157).



Таким образом, алюминий кристаллизуется, формируя кубическую симметричную кристаллическую решетку, то есть каждая ячейка содержит эквивалент 4 атомов (смотри вышеприведенную схему). Было установлено, что длина ребра кубической ячейки $4{,}049 \times 10^{-10}$ м. С другой стороны, известно (смотри периодическую таблицу химических элементов), что атомная масса алюминия составила 26,98 и что его плотность равна $2{,}702 \times 10^{6}$ г/м^3. Сколько содержится атомов алюминия в одном моле, то есть в 26,98 г этого металла?

Решение

Один моль атомов алюминия, 26,98 г алюминия, занимает объем величиной:

$$(26{,}98 \text{ г/моль})/(2{,}702 \times 10^{6} \text{ г/м}^3) = 9{,}985 \times 10^{-6} \text{ м}^3\text{/моль}.$$

Объем одной элементарной ячейки (в данном случае кубической) есть:

$$(4{,}049 \times 10^{-10} \text{ м})^3 = 6{,}638 \times 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Количество элементарных кубических ячеек представляющих 1 моль атомов алюминия:



$$(9{,}985 \times 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль})/(6{,}638 \times 10^{-29}\ \text{м}^3/\text{ячейка}) = \\ = 1{,}504 \times 10^{23}\ \text{ячеек/моль}.$$

Количество атомов алюминия в одном моле атомов алюминия:

$$1{,}504 \times 10^{23}\ \text{ячеек/моль} \times 4\ \text{атома/ячейка} = \\ = 6{,}016 \times 10^{23}\ \text{атомов/моль}.$$

Применяя тот же принцип доказательства к другим химическим элементам, делаем вывод, что в конце концов, всегда придем к одному и тому же количеству атомов в моле, величина которого располагается внутри эталонной «вилки» от 6,010 до $6{,}035 \times 10^{23}$. Это число, в действительности, не что иное, как число Авогадро, величина которого, напоминаем, $6{,}0221 \times 10^{23}$ 1/моль.

Хорошая кровь, а это конечно!

Основываясь на внутренних параметрах атомов, необходимо узнать количество протонов, нейтронов и электронов, которые они содержат. Это возможно, зная индивидуальную массу каждой элементарной частицы и подсчитав массу каждого определенного атома. С другой стороны, зная, что масса одного моля атомов есть не что иное, как атомная масса, выраженная в граммах, легко посчитать количество атомов, содержащихся в одном их моле.

Таким образом, в случае изотопа $^{208}_{82}Pb$, каждый атом содержит 82 протона (масса каждого $1{,}6726231 \times 10^{-24}$ г), 82 электрона (масса каждого $9{,}1093897 \times 10^{-28}$ г) и (208−82), то есть 126 нейтронов (масса каждого $1{,}6749286 \times 10^{-24}$ г). Масса одного моля свинца $^{208}_{82}Pb$ может быть принята 208 г. Хватайтесь за ваши калькуляторы, для того чтобы посчитать величину постоянной Авогадро.

Непрекращающаяся партия в молекулярный бильярд

Вещество, естественно, состоит из атомов, но совсем до недавнего времени, не существовало никаких возможностей непосредственно их увидеть. Сегодня эта ниша заполнена, благодаря использованию электронного микроскопа, основанного на туннельном эффекте: можно их видеть, перемещать, остановить, то же самое касается и молекул. Раньше некоторое доказательство существования атомов вытекало из изучения *Броуновского движения*.

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

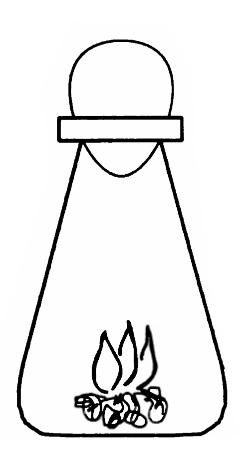
В 1827 году шотландский ботаник Роберт Броун изучал с помощью микроскопа взвесь пыльцы в воде: он констатировал, что цитоплазматические гранулы были приведены в хаотическое и непрекращающееся движение. Следом А.Эйнштейн и Ж. Перра устанавливают, что движение этих броуновских частиц происходило вследствие случайных ударов, провоцируемых молекулами, находящихся в тепловом движении. Можно наблюдать реальность этих ударов, изучая цельное молоко, равномерно перемешанное с красителем, таким как Судан IV (в пропорции 0,05 г на 100 мл). Изучение этого молока с помощью погружающегося объектива позволяет разглядеть мельчайшие шарики жира (сравниваемые с бильярдными шарами) двигающиеся в беспорядочном движении как если бы невидимые игроки их били во всех направлениях (в действительности, это молекулы воды их ударяют).

Эта кинетическая теория движения частиц, взвешенных в жидкости, была впоследствии перенесена Ж.С. Максвеллом и Больцманом для случая газа. Было возможно посчитать, что скорость одной молекулы Брома в газообразном состоянии составляет в среднем

при 25°С около 800 км/час! Различные эксперименты, достаточно простые для реализации, были описаны для того, чтобы сделать очевидным движение молекул, также как и влияние увеличения температуры. Благодаря газовой кинетической теории было, наконец, возможно объяснить макроскопические свойства любого газа, основываясь на движении молекул. Таким образом, закон сжимаемости газа, сформулированный Бойлем-Мариоттом, который утверждает, что при постоянной температуре, давление данной массы газа изменяется обратно пропорционально его объему, легок для понимания. Логично, что давление действующее на стенки резервуара, содержащего вышеупомянутый газ, увеличивается, если уменьшить его объем, потому что количество столкновений молекул со стенкой будет неизбежно более значительным в малом объеме, чем в большом. Также Ж. Шарль, изучая изменение давления газа в постоянном объеме, констатировал, что оно прямо пропорционально абсолютной температуре внутри этого газа. Это очевидно, если знать, что средняя кинетическая энергия молекул, то есть сила ударов на стенки резервуара, увеличивается при увеличении температуры.

Яйцо в бутылке

Поместим внутрь бутылки (диаметр горлышка должен быть меньше диаметра яйца) горящий клочок бумаги. Затем сверху на горлышко положим вареное яйцо, которое перед этим было очищено, как это показано на нижеприведенной схеме, то есть заостренным концом книзу. В результате увидим, что в одно мгновение яйцо засасывается в бутылку.



Объяснение

Закрытие бутылки яйцом провоцирует затухание пламени. После этого горячий воздух, находящийся в бутылке очень быстро охлаждается. Давление внутри резервуара, таким образом, очень быстро уменьшится (закон Шарля), до того уровня, что яйцо будет вдавлено внутрь бутылки более высоким атмосферным давлением.

Кинетическая газовая теория в равной степени позволяет объяснить и закон Грахама относительно эффузии газов.

ГЛАВА 2

О СТРАННОЙ МАТЕРИИ, КАК ЭТО СТРАННО...

Замораживаем здесь

Горячая вода, доведенная до кипения, замерзнет быстрее, чем холодная вода?

Здравый смысл без сомнения подталкивает вас утверждать, что нет. И тем не менее вы делаете ошибку. Если поместить рядом бок о бок в холодильник сосуд с определенным объемом горячей воды доведенной до кипения и сосуд с таким же объемом холодной воды, горячая вода замерзнет быстрее! Можно привести множество причин, для того чтобы объяснить этот любопытный феномен: по-видимому, основным является то, что горячая вода содержит меньше

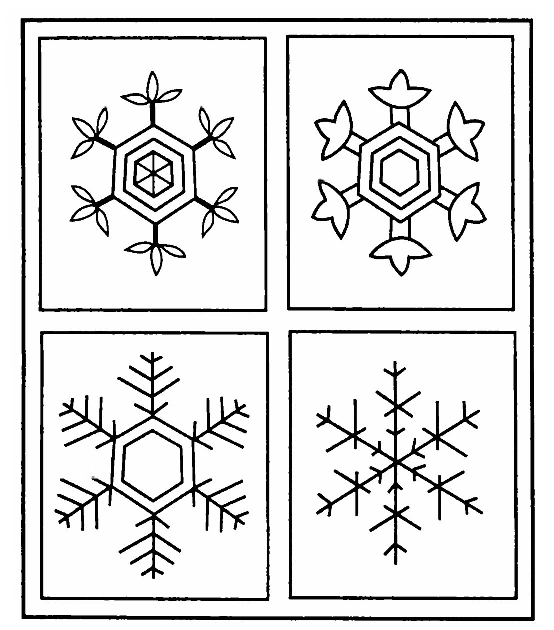


ВАШИ БУДУЩИЕ ЗИМНИЕ КАНИКУЛЫ НА ПЛУТОНЕ

растворенного газа, замедляющего затвердевание, чем холодная вода. Кроме того, горячая вода, будучи менее вязкой, чем холодная дает при охлаждении лучшую конвекцию молекул из глубины к поверхности жидкости и к стенкам сосуда. С другой стороны, сосуд, наполненный горячей водой, теряет путем испарения больше жидкости, чем сосуд, наполненный холодной водой, так что охлаждаемая в нем масса жидкости является наименьшей. И, наконец, скрытое тепло парообразования уменьшающее массу жидкости, является эндотермическим процессом, который вызывает в равной степени более быстрое понижение температуры горячей воды.

Ералаш

1. По поводу замерзания, нужно знать, что маленькая планета Плутон так холодна – температура, царящая там, опускается до –210°С – что ее ледяная поверхность полностью состоит из твердого азота (N_2), на которую падает снег из метана (CH_4)! На Марсе, напротив, полярные шапки состоят из углекислого льда, то есть замерзшего CO_2.



Четыре формы снежинок из множества подобных

2. Снег! Со времен глубокой древности, китайцы заметили замечательную гексагональную симметрию снежинок, которая имеет место, как мы это знаем теперь, вследствие гексагонального расположения молекул воды, связанных посредством кислородных «мостов». Это абсолютно чудесный мир: рассмотренные в микроскоп кристаллы воды представлены в тысячах разнообразных видах. Разнообразность этих архитектурных форм есть результат того факта, что рост кристаллов во время их падения в воздухе, имеет место в условиях очень и очень разнообразных.

Не просто так вода с дейтерием была названа тяжелой водой

Заполняем ячейки какой-нибудь формочки для льда обычной водой за исключением нескольких, в которые поместим воду , содержащую дейтерий (D_2O). Помещаем все это в морозильник и ждем, когда кусочки льда хорошо сформируются. Во время демонстрации опыта наливаем в химический стакан 250 мл воды и добавляем туда несколько обычных кусочков льда и 1–2 кусочка льда, сделанных из D_2O. Констатируем, что эти последние падают на дно сосуда.

Объяснение

Плотность обычных кусочков льда (H_2O) составляет примерно 0,9 г/мл, поэтому, как мы знаем, они плавают (как миниатюрные айсберги) на поверхности воды, плотность которой равна 1 г/мл. «Тяжелый» лед, который является результатом замены двух атомов водорода атомами дейтерия, несет большую плотность, чем плотность жидкой H_2O и, таким образом, идет ко дну.

Были описаны и другие эксперименты, явно демонстрирующие разницы плотностей; до послойного разделения на разных высотах различных фаз перемешанных жидкостей и даже приготовления трехцветного ликера. Другой сеанс магии, использующий сырые яйца, состоит в том чтобы, когда они тонут или находятся в погруженном в воду состоянии, постараться заставить их плавать на поверхности.

Ералаш

1. Элемент, имеющий наибольшую плотность, не осмий, как часто пишут, а иридий. Плотность иридия при 26°C имеет значение 22,661 г/см^3.

2. Мертвое море, которое является самым соленым морем в мире, «перевернулось» несколько лет назад, перемещая, таким образом, на поверхность воду из глубины намного более плотную.

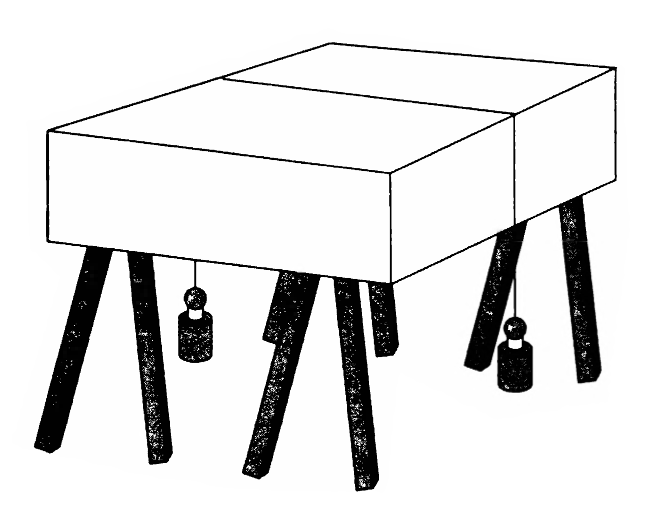
Сеанс магии Тиндола

Поместим на ледяной брикет, поддерживаемый на козлах, тонкий стальной трос, на который подвесим два груза. Констатируем, что вышеупомянутый трос пересекает брикет, в то время как он остается целым.

Объяснение

Этот феномен повторного замерзания льда был открыт ирландским физиком Джоном Тиндолом — наиболее известный как эффект, носящий его имя, имеет место из-за рассеивания света коллоидами — и именно он заложен в основу катания на коньках по льду.

В соответствии с принципом Шантеля, равновесие «*жидкость* $H_2O \rightleftharpoons$ *лед* H_2O» вынуждено смещаться вправо, когда давление, действующее на систему, увеличено, потому что молярный объем жидкой воды меньше, чем молярный объем воды в твердом состоянии (льда). Этот процесс синтеза, будучи эндотермическим , требует переноса тепловой энергии от окружающего льда, охлаждение которого позволяет растаявшей воде снова замерзнуть после прохождения тонкого троса.





Этого не может быть! Теперь твердые тела при контакте спонтанно расплавляются!

Смесь Бонана является анестетической микстурой, применяемой главным образом, в отологии, которая готовится путем смешивания равных количеств (например, 1 г) кристаллов хлоргидрата кокаина, ментола и фенола. Такая смесь становится жидкой сама по себе.

Объяснение

Имеется образование системы с минимальной точкой плавления (смотри понятие Эвтектика).

Ералаш

1. Металл, который плавится в руках! Им является Галлий ,температура плавления, которого является 29,75°С.
2. Ртуть, напротив, является жидким металлом при комнатной температуре, но затвердевает при температуре −39°С, которая часто бывает в заливе Худсона (Канада), когда он замерзает.

Жидкости, которые кипят от нетерпения

Поместим в пробирку один или два пористых камня, затем добавим туда 3,6 мл метилформиата ($HCOOCH_3$), на который потом снова нанесем слой 6,4 мл изопентана [$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$] с меньшей плоностью. Закроем пробирку с помощью резиновой пробки и затем встряхнем ее путем переворачивания два или три раза. Вынимаем пробку и видим: смесь начинает немедленно кипеть!

Объяснение

Образуется азеотропная смесь, минимальная точка равновесия которой расположена ниже температуры окружающей среды. Кроме понижения точки равновесия мы наблюдаем также охлаждение раствора и увеличение его объема более, чем было добавлено. Эта тенденция к расслоению есть результат того факта, что силы притяжения между непохожими молекулами более слабые, чем эти же силы, действующие между молекулами одного и того же вида.

Ералаш

1. Жидкость может кипеть и затвердевать одновременно! Если только уменьшить давление системы с помощью вакуумного насоса, то можно наблюдать кипение, уменьшающее массу жидкости, так как этот процесс эндотермический, за этим следует замерзание жидкости в то же самое время, когда кипение продолжается.
2. На поверхности планеты утренней звезды Венеры царят адские условия: температура поднимается до 500°С и атмосферное давление превышает 90 000 гектопаскалей, красивое небо окрашенно в оранжевый цвет, а густые облака состоят из концентрированной серной кислоты.

Викторина

Почему появляется изморось на горлышке бутылки пива в момент, когда ее открывают?

Ответ

В момент открытия бутылки, газ, под давлением, расположенный над поверхностью жидкости, образует адиабатический спусковой крючок, что ведет к охлаждению жидкости, откуда возникает сопутствующая конденсация паров воды в виде измороси. Совершенно очевидно, на этом же принципе основывается функционирование снежных пушек.

Сталактиты в миниатюре

Поместим примерно 1 г 1,4-дихлорбензола (*p*-Cl-C_6H_4-Cl) в химический стакан объемом 250 мл, расположим в нескольких сантиметрах над твердым веществом колбу Эрленмейера объемом 100 мл (химический сосуд конической формы), наполненную измельченным льдом. Химический стакан погрузим в сосуд, содержащий воду при 45°С. По истечении примерно одного часа — вода при 45°С менялась 2—3 раза — наблюдаем появление на внешней поверхности дна колбы Эрленмейера превосходные чистые моноклинные иглы 1,4-дихлорбензола, которые подвешены чудесным образом.

Объяснение

1,4-дихлорбензол при нагревании переходит из твердого состояния в газообразное, то есть сублимируется (возгоняется) (этап 1). Получившийся таким образом пар после этого заново конденсируется в виде кристаллов на холодной стенке сосуда (этап 2):

$$\text{1,4-дихлорбензол } \textit{(твердый)} \underset{\text{этап 2}}{\overset{\text{этап 1}}{\rightleftharpoons}} \text{1,4-дихлорбензол } \textit{(газ)}$$

Такая операция, т.е возгонка/конденсация, позволяет очистить вещества, которые здесь задействованы.

***Комм.:** существуют другие вещества, удобные для проведения демонстрационной возгонки, например, снег или иней, йод, норборнеол, гексахлорэтан и углеродный лед, два последних, кроме того, способны плавиться при некотором увеличении давления.*

Фокусник вынет дюжину больших мячей из простого маленького термоса

2-х литровый сосуд Дьюара (или обычный термос) заполняем на три четверти жидким азотом (точка кипения −195,8°С). Погружаем туда до демонстрации десяток мячей, наполненных воздухом, аргоном или CO_2. Во время «шоу» вводим 2 или 3 дополнительных мяча, затем их все вынимаем, один за другим, с помощью пинцета и вот они снова немедленно надуваются на воздухе, восстанавливая свой первоначальный объем!

Объяснение

Этот опыт количественно иллюстрирует закон расширения газа или закон Гей-Люссака, часто ошибочно называемый законом Шарля: при постоянном давлении объем некоторого количества данного газа прямо пропорционален его абсолютной температуре. В случае CO_2 объем газовой массы становится практически нулевым потому, что помимо сжатия вышеупомянутого газа, он конденсируется в твердое состояние (−78,5°С точка сублимации).

КЕЛЬВИН

ЦЕЛЬСИЙ

ФАРЕНГЕЙТ

ОЛИМПИАДЫ ТЕРМОМЕТРОВ: ВЫИГРАВШАЯ ТРОЙКА

Все похожие собираются!

Погрузить пластмассовый стаканчик в раствор дихлорметана (CH_2Cl_2): стаканчик исчезает к изумлению всех! (Вариант: предъявить два стаканчика из полистирола. В один наливаем воду, а в другой дихлорметан...).

Предостережение: не выливать раствор дихлорметана в раковину, так как канализация мгновенно забьется.

Поместим в пробирку несколько оранжевых кристаллов азобензина и добавим туда воду. Оранжевое вещество не растворяется. Добавление тетрахлорметана (четыреххлористого углерода CCl_4) или оксида диэтила (либо C_2H_5-O-C_2H_5) проявляется после взбалтывания появлением органической фазы, соответственно нижней или верхней, оранжевого цвета, в то время как водная фаза остается неокрашенной.

Объяснение

Подобное растворяет подобное, как говорят американцы. Ионизированные молекулы, всегда полярные, проявляют свойства гидрофилов, что говорит, что они растворимы в воде. Наоборот, неполярные молекулы или немного полярные есть липофилы, т.е. растворимые в неполярных или немного полярных органических растворителях, таких как тетрахлорид углерода, оксид диэтила или еще дихлорметан.

Катализаторы похожие на спрутов

Растворить 30 мг перманганата калия $KMnO_4$ в 75 мл водного 10%-ного раствора хлорида натрия NaCl. Полученный фиолетовый раствор помещается в 250 мл-вую круглодонную колбу для осветления, в которую добавляем 75 мл бензола *(предупреждение: токсичный, работать в вытяжном шкафу)*. Взболтать этот сосуд: фиолетовый цвет остается достаточно четко ограниченным в нижней жидкой фазе. Потом добавляем несколько капель жидкого хлорида метилтриоктиламмония (Аликат®336) и снова потрясем шарообразный сосуд. После разделения двух фаз констатируем, что теперь это верхний слой, то есть бензоловая фаза, который окрашен в фиолетовый цвет! Добавим после этого несколько капель циклогексана (C_6H_{10}) и увидим, что после встряхивания колбы фиолетовый цвет меняется на коричневый.

Объяснение

Очевидно, что ионное соединение такое, как $K^{\oplus}MnO_4^{\ominus}$, растворяется наилучшим образом в полярном растворителе – таком как вода. Аликат®336, который является солью четвертичного аммония, принадлежит к категории катализаторов, действующих путем перемещения фаз: такие катализаторы, снабженные липофильными щупальцами, походят в некоторой степени на спрутов. Они плавают в водной составляющей, где их гидрофильная голова (в данном случае положительный азот) меняет свой противоион $Cl^{\ominus}$ на $MnO_4^{\ominus}$ – который является менее растворимым по причине своих более объемных габаритов – и очень быстро возвращается в органическую неполярную составляющую по причине липофилии их углеводородных щупалец. Перманганат ионы, также направленные в органическую фазу, окрашиваемую соответственно в фиолетовый цвет (фиолетовый бензол), здесь играют роль мощных окислителей, которые способны разорвать замкнутый цикл, такой как циклогексан (C_6H_{10}), и преобразовать его в гексановую кислоту (HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH) с сопутствующим превращением в диоксид марганца (MnO_2) коричневого цвета. Так же отметим, что бензол (C_6H_6) или циклогексатриен, не чувствителен к окислению и его ароматический запах является отличной демонстрацией его заметной стабильности.

Бензоловая фаза

Разделительная поверхность

$MnO_4^{\ominus}$ $\oplus N$ $K^{\oplus}$ $Cl^{\ominus}$

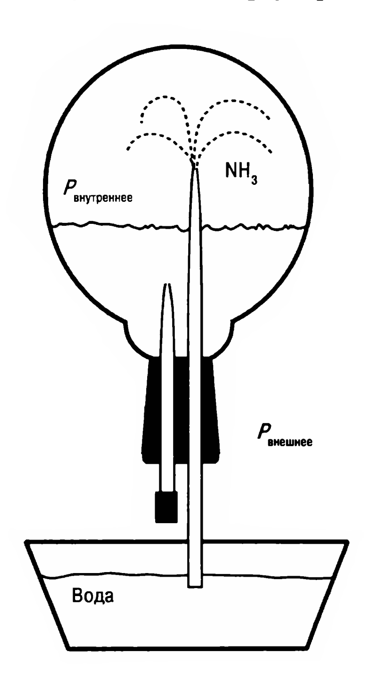
Водная фаза

Был описан один из вариантов этого опыта, требующий введения эфирной короны



Химический гейзер

Этот опыт, поставленный в 1827 году Майклом Фарадеем – британским физиком, более известным благодаря сформулированным им законам электролиза – состоит в следующем: наполняем газом аммиаком (NH_3) сосуд с круглым дном [*Предостережение: использование колбы с плоским дном или колбы Эрленмейера может привести к взрыву*]. После этого осуществляем сборку, представленную ниже.



С помощью пипетки введем небольшое количество воды в сосуд: тогда наблюдаем немедленное появление внутри сосуда появление мощной струи воды. Или можно еще более зрелищно выполнить этот опыт в трех химических стаканах и поместить в первый стакан водный раствор тимолфталеина, во второй – раствор нитрата свинца (II) 0,02 М и в третий – раствор фенолфталеина. В каждом из стаканов появятся цветные фонтаны, соответственно голубой, белый и красный, то есть цвета французского флага.

Комм.: так же был описан аммиачный химилюминесцентный гейзер, и еще другие продвижения впоследствии были сделаны.

Объяснение

Благодаря большой растворимости аммиака в воде, большая часть газа растворится, возникнет разряжение ($P_{внутреннее} \ll P_{внешнее}$), и внешнее давление выбросит с огромной силой воду из химического стакана в колбу. Раствор аммиака имеет основный характер, о чем свидетельствует изменение окраски индикаторов (тимолфталеина на голубую и фенолфталеина на красную). Что касается ионов $Pb^{2\oplus}$, то они выпадают в виде белого твердого осадка, в данном случае $Pb(OH)_2$.

Маг красоты

Что может быть более чарующим, чем наблюдать появление прекрасных кристаллов в глубине раствора! Для того, чтобы это сделать, проведем следующую общую процедуру: возьмем соль, например, алюмокалиевые квасцы – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – растворим ее в очень горячей воде так, чтобы получить насыщенный раствор, который потом оставим медленно охлаждаться и/или испаряться. Образующиеся кристаллы могут достигать больших размеров.

Один забавный способ состоит в следующем: чтобы вырастить серебряную «ель» (или из свинца) надо погрузить медную (цинковую) проволоку, скрученную в виде дерева, в раствор соли серебра (или свинца).

Объяснение

В обоих случаях ион серебра (I) [или свинца(II)] вновь переходят в нулевую степень окисления:

$$Cu\ (\textit{тв}) + 2Ag^{\oplus}\ (\textit{р-р}) \longrightarrow Cu^{2\oplus}\ (\textit{р-р}) + 2Ag\ (\textit{тв})$$

$$Zn\ (\textit{тв}) + Pb^{2\oplus}\ (\textit{р-р}) \longrightarrow Zn^{2\oplus}\ (\textit{р-р}) + Pb\ (\textit{тв})$$

Ералаш

1. Когда хотят произвести очистку веществ, используют процедуру, которую называют перекристаллизация. Этот процесс состоит в растворении твердого кристалла, содержащего примеси, в соответствующем растворителе при равновесии. После этого подогретый раствор немедленно

отфильтровывается, затем фильтрат оставляют медленно охлаждаться. Кристаллы — более чистые, чем первоначальные — тогда снова появляются с нарастающей быстротой. В некоторых случаях необходимо «поскрести» стенку сосуда с помощью стеклянного стержня для того, чтобы запустить кристаллизацию. Это магия!

2. Вследствие работ известного французского кристаллографа аббата Р.Ж. Хаюя, сегодня допускают, что кристалл строится посредством строго периодичного повторения одной и той же ячейки в пространстве, точно как кирпичи, которые укладывают один на другой. Такой строительный набор, однако, возможен только тогда, когда вышеупомянутые кирпичи обладают осевой симметрией 2, 3, 4, 6 степени. Так, сплав алюминия и магния, полностью обескураживающий, был открыт совсем недавно: он четко проявляет себя как кристалл, этот сплав является «немыслимым» объектом потому, что в этом случае имеет на лицо запрещенную симметрию 5-го порядка. Это доказала дифракция электронов. Его назвали квази-кристалл. Похоже, что эти квази-кристаллы составлены, по крайней мере, из двух разных элементарных ячеек, которые собираются, занимая пространство определенным образом, не оставляя никаких дыр: это настоящая китайская головоломка! Возможно, таким образом, конкретизируется новая форма организации материи, в которой, возможно, будет создан порядок на длительное время.

3. Еще одно состояние материи: жидкие кристаллы! Жидкий кристалл (или мезоморфное тело) является то беспорядочным (как жидкость), то упорядоченным (как кристалл). В целом, если расположение молекул жидкого кристалла случайное, то их ориентация — нет. Извлекают пользу из этого свойства в устройствах индикации: так как существует четко определенная ориентация, свет проходит через жидкий кристалл, но как только упомянутая ориентация разрушена под воздействием электрического поля, устройство теряет прозрачность. Жидкие кристаллы заставляют много говорить о себе по причине наличия мистической «голубой фазы», которую наблюдают когда их нагревают так, чтобы привести в обычное жидкое состояние (то есть в изотропную фазу).

Химия невидимости

Исчезающее стекло

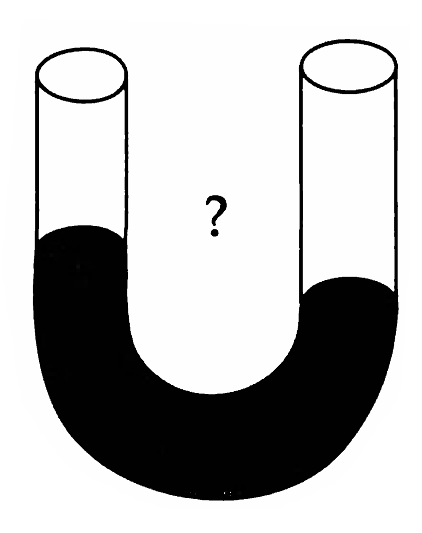
Некоторый объект из стекла пирекс «исчезает» если его погружают в раствор представляющий собой 51% четыреххлористого углерода (CCl_4) и 49% бензола (C_6H_6, *токсичный!*) или, лучше, в чистый глицерин (пропан-1,2,3-триол, $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$).

Объяснение

Показатель преломления этих жидкостей почти такой же, какой и у стекла пирекса, поэтому вышеупомянутый объект невидим, когда он там плавает.

Это невозможно!

Поместим, в U-образную трубку, четыреххлористый углерод и точно такой же объем смеси, представляющей собой 94% глицерина и 6% воды. Наблюдаем, что уровни упомянутой жидкости, которая кажется однородной, то есть монофазной, останавливаются на разных высотах! Если добавить несколько кристаллов йода (I_2) органическая фаза (CCl_4) окрашивается в фиолетовый цвет, что позволяет видеть, что в действительности имеет место наличия двух фаз.



Объяснение

Когда две несмешиваемые жидкости разных плотностей приведены в контакт в U-образной трубке, их уровни обязательно устанавливаются на разных высотах. Фокус заключается в том, чтобы смешать две жидкости с одинаковыми показателями преломления. В таком виде поверхность раздела, т.е. общая граница двух фаз, является невидимой и жидкость, представленная в трубке, кажется соответствующей однородному веществу. Такая однородная жидкость, помещенная в U-образную трубку, обычно должна иметь свои два уровня на одной высоте...

Ералаш

Тот же принцип преломления объясняет то, что утром Солнце видно уже за несколько минут до того, как оно реально пересекло горизонт. Кстати, о миражах, они более или менее проявляют тот же принцип.

Пойманная жидкость

Пустая пробирка погружается в жидкий азот (точка кипения = −198,5°С), находящийся в сосуде Дьюара. По истечении нескольких минут, вынимаем ее из холодной жидкости. Отмечаем, что в ней скопилось небольшое количество слегка окрашенной в синий цвет жидкости: речь идет о кислороде воздуха, который был здесь собран (точка кипения = −183°С). Когда мы помещаем жидкий кислород между полюсами мощного магнита (предварительно охлажденного в жидком азоте, который содержится в сосуде Дьюара), констатируем, что он там удерживается и находится там до момента закипания.

Объяснение

Этот опыт с жидким кислородом (голубой цвет которого очень зрелищен) в электромагнитном поле показывает парамагнетизм молекул O_2, свойство которых обуславливается присутствием в их «недрах» двух свободных электронов, то есть не образующих пару.

Левитация: да, это возможно!

Левитация магнита («зависание» магнита) над сверхпроводящим материалом, таким как $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, который коротко называют оксид «1-2-3», происходит вследствие того, что называют эффек-

том Мейснера. Это очень зрелищное представление не так просто осуществить, как это рассказывают, надо еще найти соответствующий набор в свободной продаже.

Объяснение

Ученые отметили в 1911 году, что электрическое сопротивление некоторых проводников на удивление обнуляется при температуре, названной критической, порядка нескольких кельвинов: это переход в сверхпроводящее состояние. В твердых сверхпроводниках течение электронов осуществляется без омических потерь, короче без диссипации энергии. Но кроме того, когда такие материалы помещены в магнитное поле, они становятся полными диамагнетиками, то есть они выталкивают силовые линии поля, которые обычно проникают в классический проводник. Этот идеальный диамагнетизм, или эффект Мейснера-Ошенфельда, требует охлаждения, без малого, в жидком гелии (до 4°C). Но одно экстраординарное открытие было опубликовано в 1987 году: «барьер» 77 градусов Кельвина (температура кипения жидкого азота) был преодолен! Американские профессора Шю и Вю только что открыли новый сверхпроводящий материал с более высокой температурой (93 кельвина), знаменитый оксид «1-2-3», который может применяться в устройствах, охлаждаемых жидким азотом, привел к революции в этом секторе науки.

Ералаш

Прототипы высокоскоростных поездов на магнитной подушке в настоящее время в разработке в разных странах: эти *Маглева* и другие *Магнетопланы*, снабженные сверхпроводящими магнитами, смогут подниматься на несколько сантиметров над их ведущей платформой и «парить», таким образом, в левитации при 500 километров в час без каких бы то ни было вибрации и шума. Такой тип поездов скоро свяжет аэропорт Орландо с парком Диснейленд во Флориде.

Жидкость, которая «навострила лыжи»

Разные исследователи сделали открытие в 1937 году: когда охлаждают жидкий гелий (называемый гелий 1) до очень низкой температуры (ниже 2,172 кельвина), он вместо того, чтобы затвердеть, становится сверхжидким, то есть он течет, не проявляя вязкости, короче, без трения и, следовательно, без диссипации



энергии. Гелий — единственное известное, на сегодняшний день, вещество, которое способно существовать в двух разных жидких формах (1, 2). Сверхжидкость — это свойство исключительно квантовой природы, которое связано с тем, что называют конденсацией Бозе-Эйнштейна.

Вот один эксперимент, по случаю простой и зрелищный, который хорошо иллюстрирует это свойство: наливаем в сосуд сверхжидкий гелий, констатируем, что гелий немедленно начинает «подниматься» по всей длине внутренней стенки сосуда и вытекает из него наружу, словно он ищет возможность убежать! Нужно видеть, чтобы поверить!

Ералаш

Существует другой тип жидкости, названной, кстати, сверхкритической: это такой сорт газа, проявляющего себя одновременно и как жидкость. Например, сверхкритический CO_2 (диоксид углерода), подвергнутый очень сильному давлению, является очень плотным, но очень мало вязким. Его растворяющая способность очень ярко выражена: его применяют, помимо прочего, для выделения кофеина из кофе, что позволяет получить декофенизированный кофе, лишенный какой бы то ни было токсичности.

ГЛАВА 3

КОГДА ВАШ МОТОР ДЕЛАЕТ «БУМ»

Дирижабль из преисподней

Некоторые молекулы, находящиеся в присутствии других, вступают в химические реакции, которые иногда могут быть очень бурными. Взрыв шара, наполненного водородом, этому классический пример: небольшой шар наполняется водородом, затем поддерживается с помощью веревки приблизительно в четырех метрах над землей. Пламя свечи (зафиксированной на конце длинной палки) подносится к этому шару: наблюдают очень сильный взрыв.

Объяснение

$$2H_2\ (газ) + O_2\ (газ) \xrightarrow{\text{пламя}} 2H_2O\ (газ)$$

Ералаш

1. Были описаны разные варианты такого зрелищного представления химической реакции, идущей даже до привлечения яичной скорлупы в качестве камеры сгорания (*в «Яйцо-взрыв» представлении*).
2. Взрыв немецкого дирижабля — более точно цеппелина Хинденбург LZ129, наполненного водородом в качестве несущего газа, во время его посадки в Лэйкхерст в Нью Джерси 6 мая 1937 года есть другой пример, весьма драматичный, поскольку насчитывалось 35 жертв этой химической реакции.
3. По поводу взрывов, нужно знать, что ультрабыстрое горение мучной пыли было причиной многих взрывов мельниц. Можно отдать себе отчет о неистовости этого горения, построив маленький «аппарат для взрыва пыли», в который помещают пудру ликоподия.
4. Наконец, для того, чтобы вернуться к химическим реакциям между газами, очень примечательно наблюдать, что две



достаточно стабильные молекулы ClO_2 и NO внезапно детонируют, когда их смешивают с образованием ClO и NO_2.

Вспышки с серебряным звоном

Гептоксид марганца (Mn_2O_7) является таким мощным окислителем, что способен окислить этиловый спирт (C_2H_5OH), и не до уксусной кислоты (как в вине, он превращается в уксус), а сразу до CO_2, что вызывает разрыв связей углерод-углерод. Это видно и слышно!

Предостережение: этот опыт должен быть реализован в вытяжном шкафу, в перчатках и при наличии огнетушителя!

Осторожно поместим в 600 мл химический стакан 200 мл концентрированной серной кислоты. Все это погружаем в литровый стакан, содержащий воду. С помощью 50 мл пипетки, заставим 200 мл этанола 96% потихоньку стекать по всей длине периметра первого 600 мл стакана с тем, чтобы он сформировал слой, лежащий поверх кислотной фазы. Затем добавим 0,5 г $KMnO_4$ (не больше) в эту смесь так, чтобы не перемешать составляющие. Наблюдаем выделение пузырьков газа и формирование зеленоватого вещества и его перемещение к поверхности раздела: все в один момент, несчетное количество маленьких вспышек внезапно появляется там в то же время, что и мини-взрывы с серебряным звоном, демонстрирующие, таким образом, преобразование химической энергии окислительно-восстановительной реакции в энергию как световую, так и звуковую. Это поразительно!

Предостережение: для того, чтобы остановить эту реакцию, лучше разбавить очень осторожно и постоянно в вытяжном шкафу, реагирующую смесь водой.

Объяснение

Сначала происходит формирование гептоксида димагнезия:

$$\underset{\textit{(раствор)}}{MnO_4^{\ominus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{2H^{\oplus}} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{MnO_3^{\oplus}} + \underset{\textit{(жидкость)}}{H_2O}$$

затем,

$$\underset{\textit{(раствор)}}{MnO_3^{\oplus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{MnO_4^{\ominus}} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{Mn_2O_7}$$

Гептоксид марганца
(зеленый)

Этот гептоксид является таким мощным окислителем, что способен отделить два атома углерода от молекулы этанола и удалить их в форме CO_2:

Mn_2O_7 *(раствор)* + CH_3CH_2OH *(раствор)* ⟶ $4MnO_2$ *(твердый)* + $2CO_2$ *(газ)* + $3H_2O$ *(жидкость)* + *энергия*

Ералаш

Подушка безопасности для защиты пассажиров в автомобиле внезапно надувается (приблизительно за 40 миллисекунд) вследствие удара. В действительности, этот удар запускает реакцию, освобождающую значительное количества азота из специального состава, в данном случае азида натрия (NaN_3).

Я могу видеть даже себя внутри

– *Раствор А*: растворить 0,5 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 5 мл дистиллированной воды. Добавить 60 мг винной кислоты (HOOC-CHOH-CHOH-COOH), довести до кипения и оставить охлаждаться. Добавить еще 1 мл этанола (C_2H_5OH) и развести раствор так, чтобы получить примерно 10 мл.
– *Раствор Б*: растворить 400 мл нитрата серебра ($AgNO_3$) в 5 мл дистиллированной воды.
– *Раствор В*: растворить 600 мл нитрата аммония (NH_4NO_3) в 5 мл дистиллированной воды.
– *Раствор Г*: растворить 1 г гидрооксида натрия (NaOH) в 10 мл в 5 мл дистиллированной воды.

Эксперимент

В стеклянную чашку Петри (идеально чистую!), выливаем полностью раствор А. Затем добавляем заранее смешанные растворы Б и В, затем раствор Г. Далее следует потрясти коробку для того, чтобы содержимое стало однородным. Оставив эту реагирующую систему при температуре окружающей среды, констатируем появление через несколько минут, блестящего серебряного зеркала.

Предостережение: не нагревать раствор.

Когда зеркало сформировалось, необходимо немедленно опорожнить и вымыть чашку Петри, потому что может образоваться взрывоопасный осадок гремучего серебра (Ag_3N).

Объяснение

Этот тест, называемый тестом Толленса, позволяет идентифицировать альдегиды, которыми в первую очередь являются сахарами – «восстановителями». Таким образом, глюкоза в водном растворе существует, главным образом, в двух циклических взаимно превращающихся формах (β-D- и α-D-глюкопираноза) в соответствии с равновесным процессом, через альдегидную форму, т.е. глюкозой с открытой цепочкой. И эта способность альдегида (альдогексозы) полностью окисляться в карбоксилат ($RCOO^{\ominus}$) и вынуждает ионы $Ag^{\oplus}$ восстанавливаться до нулевой степени окисления, откуда наблюдаем появление красивого «серебряного» зеркала. Стехиометрия этой реакции соответствует следующему уравнению:

$$2Ag(NH_3)_2^{\oplus}\,OH^{\ominus}\ (\textit{раствор}) + R{-}C(=O)H\ (\textit{раствор}) \longrightarrow$$

Альдегид

$$2Ag\ (\textit{тв}) + R{-}C(=O)O^{\ominus} \quad NH_4^{\oplus}\ (\textit{раствор}) + 3NH_3\ (\textit{раствор}) + H_2O\ (\textit{жидкость})$$

Серебряное зеркало

Комм.: равным образом можно заставить появиться в определенных условиях зеркало из меди.

Растертый кирпич для Ролан-Гаррос

Когда в аналитической химии возникает вопрос, является сахар (моносахарид) восстановителем или нет, классически выполня-

ют реакцию Толленса (см. выше), за которой следует второй тест, который предлагается для того, чтобы подтвердить результат первого. Этот дополнительный тест, который связывается с достаточно известными именами, такими как Митшерлих, Венедикт и Сенет, является тестом Фелинга. Он требует приготовления перед самым употреблением смеси двух растворов, называемых Фелинг 1 и Фелинг 2:

- Фелинг 1: растворить 3,5 г сульфата меди ($CuSO_4$ $5H_2O$) в небольшом количестве воды и довести объем до 50 мл.
- Фелинг 2: растворить 17,3 г натриево-калиевый тартрат[1] (NaOOC-CHOH-CHOH-COOK) и 5 г гидроксида натрия (NaOH) в небольшом количестве воды и довести объем до 50 мл.

[1] Соль винной кислоты.

Во время смешивания этих двух растворов (образующийся красивый голубой раствор назван ликером Фелинга), ион тартрата соединяется с $Cu^{2\oplus}$, что мешает осаждению $Cu(OH)_2$.

Тест состоит в том, чтобы растворить (в пробрке) 0,1 г сахара, выбранного для анализа, например глюкозы, в 10 мл воды и добавить туда 5 мл ликера Фелинга. Во время разогревания до начала кипения голубая окраска исчезает, и видно образование краснокирпичного осадка, оксида меди (1), Cu_2O. Все происходит, как будто создали измельченный кирпич на дне пробирки! Это волшебство!

Берлинская лазурь или турнбулева синь?

Можно прочитать в европейском фармакопее (1969, том I, с. 100), по поводу идентифицирующих реакций солей железа:

- «Соли железа (II) в растворе, обработанные раствором гексацианоферрата(III) калия, дают голубой осадок...».
- «Соли железа (III) в растворе, обработанные раствором гексацианоферрата(II) калия, дают голубой осадок...».

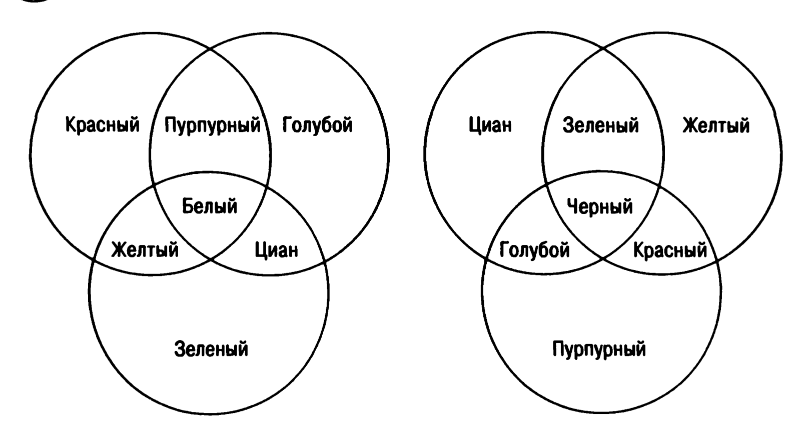
В первом случае получаем то, что называют турнбулева синь. Во втором случае – осадок берлинской лазури, называемый также прусская лазурь. Эти прекрасные пигменты, еще называемые голубой из Китая или голубой Милори, оба отвечают одной и той же формуле, а именно $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$, по причине удивительной взаимобратимости степеней окисления железа:

$$\underset{(\textit{раствор})}{Fe^{2\oplus}} + \underset{(\textit{раствор})}{[Fe(III)\,(CN)_6]^{3\ominus}} \rightleftharpoons \underset{(\textit{раствор})}{Fe^{3\oplus}} + \underset{(\textit{раствор})}{[Fe(II)(CN)_6]^{4\ominus}}$$

Это присутствие ионов железа с двумя разными уровнями окисления дает красивый цвет этому пигменту.

Ералаш

Восприятие цветов – это явление достаточно тонкое. Фундаментально можно подумать, что видение цветов основывается на трихроматическом явлении. Разделяют три первоначальных цвета, называемых аддитивными: голубой, зеленый и красный.



Определение «аддитивный» означает, что когда эти три цвета одновременно проектируются на какой-то экран, они создают суперпозицию, например, на экране телевизора, сумма всех трех дает белый цвет (смотри левую схему в центре). На этом же экране телевизора красный и зеленый дают желтый и т.д. Что бы там ни было в повседневной жизни, все объекты освещены естественным светом (Солнце) или искусственным (электрическая лампочка). Речь идет о белом свете, полихроматическом, то есть составленном из всех цветов видимого спектра. Объект абсорбирует, фильтрует, короче, убирает некоторые цвета, которые подразделяют на три первоначальных вычитаемых цвета: желтый, пурпурный и циан. Если поместить три фильтра (желтый, пурпурный и циан) между источником белого цвета и наблюдателем, то он увидит черный цвет (смотри правую схему в центре). Эти две схемы равным образом позволяют представить себе дополнительные параметры, существующие между голубым и желтым, зеленым и пурпурным с красным на фоне циана. Таким образом, если пигмент поглощает цвет с длиной волны, соответствующей желтому, то появляется синий цвет. Но иногда наблюдаются странные эффекты: например, александрит, красивый камень, представляющий собой хризоберилл, имеет красный цвет, когда он освещен лампой накаливания, но становится зеленым в свете дня!

Викторина

Какой цвет из яичного белка называют яично-белым?

Ответ

Яично-белый, в противоположность тому, что означает его наименование, является не белым, а желтоватым, поскольку содержит витамин B2 называемый еще рибофлавином.

Стойкий запах былого из медицинских кабинетов

Молекулы, содержащие группу CH_3–CO– или CH_3–CHOH– дают, когда они обрабатываются раствором йодида йодированного калия, желтый осадок йодоформа (CHI_3), особенный запах которого является характерным и стойким. Это тест на йодоформ. Когда йодоформ был основным антисептиком, тогда именно этот запах характеризовал медицинские кабинеты.

Раствор йодида йодированного калия

Растворить 1 г йода (I_2) и 2 г йодида калия (KI) в 5 мл воды, после довести объем раствора до 10 мл с тем же самым растворителем.

Выполнение теста

Растворить несколько капель, например ацетона (CH_3—CO—CH_3) в 2 мл воды, добавить 2 мл NaOH 3 М затем медленно 3 мл раствора йодида йодированного калия. Тест является положительным, если коричневая окраска раствора исчезает и формируется желтый осадок с характерным запахом, температура плавления которого составляет 119°С.

Минеральный морской еж

Капнем на предметное стекло микроскопа одну каплю нитрата серебра ($AgNO_3$) 0,05 М и положим в нее один кристалл хромата калия (K_2CrO_4). Наблюдая в микроскоп, присутствуем при реакции, полной шарма: кристалл кажется живым! Он щетинится красными шипами, как морской еж!

Объяснение

$$CrO^{2\ominus}_4 \textit{ (раствор)} + 2Ag^{\oplus} \textit{ (раствор)} \longrightarrow Ag_2CrO_4 \textit{ (твердый)}$$

Комм.: были предложены и другие эксперименты, изучение которых в микроскоп не лишено интереса.

Ералаш

1. «Черные грязи», являющиеся результатом атаки серной кислоты на руду титана, названной ильменит, дают место осаждению пигмента незапятнанной белизны, диоксида титана (TiO_2), который используется, например, для того, чтобы получить шины с белыми боками.
2. Один из симптомов болезни Вильсона является появление колец, названных кольцами Кайзера-Флейшера, на уровне роговицы. Это является результатом осаждения соединения, содержащего двухвалентную медь, по причине метаболической аномалии.
3. Одна молодая англичанка кокетливо накрасилась много лет тому назад, с помощью суб-нитрата висмута (полученного гидролизом нитрата и вещества Bi_2O_3), это ей придавало колорит романтической белизны. Находясь в Аррогате (термальная станция, часто посещаемая в Йоркшире), и не зная, что воды здесь богаты сероводородом, она искупалась: к ее великому несчастью ее лицо внезапно поменяло окраску на самый густой черный цвет по причине перехода висмутовой составляющей в Bi_2S_3! Кокетство и бодрящее купание не всегда представляют хорошее соседство!

Патриотические цвета

Реактивы

- *Раствор А*: растворим 0,1 г фенолфталеина (индикатор, применяемый для некоторых анализов) в 80 мл этанола и с помощью воды доведем объем раствора до 100 мл.
- *Раствор Б*: растворить 2 г нитрата свинца (II), $Pb(NO_3)_2$, в 100 мл воды.



— *Раствор В*: растворить 2 г сульфата меди (II), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, в 100 мл воды.
— *Раствор Г*: аммиак (водный раствор NH_3) 2 М.

Демонстрация опыта

Три химических стакана по 250 мл поставлены в ряд. Наливаем в каждый растворы А, В, и В и добавляем в каждый немного раствора Г так, чтобы появились цвета красный, белый и голубой.

Объяснение

Добавление гидроксид-ионов ($OH^{\ominus}$, полученные из раствора аммиака) заставляет изменить окраску в растворе А фенолфталеина на красный, и дает место появлению осадков, соответственно, $Pb(OH)_2$ (белый) в растворе Б и $Cu(OH)_2$ (бледно-голубой) в растворе В. Последний осадок снова растворяется в избытке аммиака, образуя сложный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2\oplus}$ *(раствор)*, что выражается появлением красивого синего цвета.

Комм.: по поводу патриотизма были предложены и другие процедуры, которые позволяют — благодаря использованию других ингредиентов — реализовать государственные флаги каждой нации.

Возврат к исходному

Цикл экспериментов Коппера — это последовательность многих реакций, точка отправления которых есть металлическая медь и которые приводят, в конце концов, снова к меди. Педагогическая цель этой последовательной серии экспериментов, приводящая каждый раз к изменению облика и цвета, показать, что сущность вещества, которое здесь привлечено, не изменяется и что его масса сохраняется. Был предложен аналогичный цикл и для серебра.

Ералаш

Уже к концу XVIII века, Жозеф Блэк, которому отдают титул только основателя педагогической химии, реализовал следующий хитроумный цикл: определенная масса $MgCO_3$ подвергнута на-

греванию. MgO, масса которого меньше, получается в результате реакции, растворяется в серной кислоте, и из этого раствора заново осаждаем $MgCO_3$ добавлением K_2CO_3. Масса $MgCO_3$, возвращенная таким образом, идентична той массе, которая была взята в начале этого цикла операций. Но в действительности, газ, который ушел во время нагревания (в данном случае CO_2), был восстановлен в окиси магния за счет твердого вещества, а именно K_2CO_3!



Еще сильнее: осциллирующие химические реакции

Второй принцип термодинамики говорит о том, что любая химическая система должна, как таковая, стремится непрерывным образом к окончательному состоянию равновесия, характерному для нее. Это позволяет сказать, что когда упомянутая система переходит от своего начального состояния к своему финальному состоянию, на макроскопическом уровне она это делает в одном направлении, никогда не возвращаясь назад. Однако было открыто, что существуют химические реакции, в течение которых концентрации некоторых веществ (посредников или составляющих группу катализаторов) увеличиваются, а затем уменьшаются периодическим образом. Механизмы этих реакций, которые, кажется, нарушают законы термодинамики, начинают быть более понятными. Что бы там ни было, эти реакции всегда экстремально зрелищные!

Реакция Брэя-Льебавски

Эта реакция, случайно открытая Брэем в 1921 году и названная реакцией Брэя-Льебавски, не что иное, как разложение перекиси водорода (H_2O_2) катализированным иодат ионом ($IO_3^{\ominus}$).

Принцип

Реагирующая смесь, состоящая из перекиси водорода, иодата калия (KIO_3) и разбавленной серной кислоты дает место периодической вариации (осцилляции) концентрации йода (I_2).

Объяснение

Механизм этой реакции, по крайней мере, странный. С одной стороны, перекись водорода превращает иодат в йод:

$$\underset{\textit{(раствор)}}{5H_2O_2} + \underset{\textit{(раствор)}}{2IO_3^{\ominus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{2H^{\oplus}} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{I_2} + \underset{\textit{(газ)}}{5O_2} + \underset{\textit{(жидкость)}}{6H_2O}$$

Но с другой стороны, перекись водорода окисляет йод в иодат:

$$\underset{\textit{(раствор)}}{5H_2O_2} + \underset{\textit{(раствор)}}{I_2} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{2IO_3^{\ominus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{2H^{\oplus}} + \underset{\textit{(жидкость)}}{4H_2O}$$

Вот почему концентрация йода периодически изменяется с течением времени. «Чистая» реакция, которая представляет движу-

щую силу этого осциллирующего феномена, получается при складывании двух вышеприведенных уравнений и, поделив все на 5:

$$2H_2O_2 \textit{ (раствор)} \longrightarrow 2H_2O \textit{ (жидкость)} + O_2 \textit{ (газ)}$$

Реакция Белоусова-Жаботинского

Открытая в 1958 году Б.П. Белоусовым, который изучал механизм цикла Кребса и улучшенная А.М. Жаботинским, реакция, называемая Белоусова-Жаботинского, касается окисления малоновой кислоты бромат ионами.

Демонстрация опыта

В химический стакан емкостью 250 мл, установленный на магнитный смеситель, поместим 70 мл дистиллированной воды, [*Предостережение: хлорид ионы должны быть полностью удалены заранее*] и 2 мл концентрированной серной кислоты, затем растворяем в этом кислом растворителе 6,5 г бромата калия ($KBrO_3$). После этого добавляем 15 мл воды, содержащей 0,6 г бромида калия (KBr) и 1 г малоновой кислоты ($HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH$). После исчезновения окраски раствора, добавляем туда на кончике шпателя еще небольшое количество сульфата церия (IV) аммония [$(NH_4)4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$] и 1 мл ферроина (соединение о-фенантролина с ионом железа) 0,025 M. Тогда наблюдаем периодические осцилляции цвета от венецианского красного к лазурно-голубому, и это на протяжении приблизительно часа.

***Комм.:** равным образом существуют химио-люминесцентные разновидности реакции Белоусова-Жаботинского.*

Объяснение

В общих чертах, можно предположить, что с одной стороны

$$\underset{\textit{(раствор)}}{HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH} + \underset{\textit{(раствор)}}{6Ce^{4\oplus}} + \underset{\textit{(жидкость)}}{2H_2O} \longrightarrow$$

Малоновая кислота

$$\underset{\textit{(газ)}}{2CO_2} + \underset{\textit{(раствор)}}{HCOOH} + \underset{\textit{(раствор)}}{6Ce^{3\oplus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{6H^{\oplus}},$$

но с другой стороны



$$\underset{(раствор)}{10Ce^{3\oplus}} + \underset{(раствор)}{2BrO_3^{\ominus}} + \underset{(раствор)}{12H^{\oplus}} \longrightarrow \underset{(раствор)}{10Ce^{4\oplus}} + \underset{(раствор)}{Br_2} + \underset{(жидкость)}{6H_2O}$$

Это объясняет, почему концентрации $Ce^{4\ominus}$ и $Ce^{3\ominus}$ периодически изменяются с течением времени, что выявляет индикатор, которым является ферроин. С другой стороны, кажется установленным, что движущей силой этого процесса может быть следующая реакция, которая имеет следствием, в соответствии с различными принципами термодинамики, прогрессирующее уменьшение свободной энергии (G) системы:

$$\underset{(раствор)}{2H^{\oplus}} + \underset{(раствор)}{2BrO_3^{\ominus}} + \underset{(раствор)}{3HOOC{-}CH_2{-}COOH} \longrightarrow \underset{(раствор)}{2HOOC{-}CHBr{-}COOH} + \underset{(газ)}{3CO_2} + \underset{(жидкость)}{6H_2O}$$

Реакция Бригса-Рошера: то, что нужно увидеть!

Реакция Бригса-Рошера является самой зрелищной разновидностью реакции Белоусова-Жаботинского, скрещенной в каком-то виде с реакцией Брэя-Либавского.

Реактивы

- *Раствор А*: Разбавим водой 400 мл 30%-ной перекиси водорода до объема 1 л.
- *Раствор Б*: растворим 43 г иодата калия в воде, куда добавим 13,7 мл 70%-ной (плотность = 1,67) хлорной кислоты ($HClO_4$), и доведем объем раствора до 1 л.
- *Раствор В*: Растворим при нагревании 0,3 г крахмала в воде. В этот крахмальный клейстер, добавим 16 г малоновой кислоты и 3,38 г сульфата марганца (II), $MnSO_4{\cdot}H_2O$. Объем раствора затем доводится до 1 л.

Демонстрация опыта

Смешиваем одинаковые объемы трех растворов А, Б и В. Система изменятся от бесцветной до цвета желтого шампанского, затем резко меняет окраску на синий цвет и так далее по типу периодического процесса.

Объяснение

Механизм этой реакции соответствует в каком-то виде суперпозиции двух реакций Брэя-Либавского и Белоусова-Жаботинского. Что касается ее движущей силы, то она базируется на уравнении:

$$\underset{(\textit{раствор})}{HOOC{-}CH_2{-}COOH} + \underset{(\textit{раствор})}{I_2} \longrightarrow \underset{(\textit{раствор})}{HOOC{-}CHI{-}COOH} + \underset{(\textit{раствор})}{HI}$$

Тайна голубой бутылки

Демонстрация опыта

Поместим в пол-литровую бутылку 300 мл дистиллированной воды и 10 г KOH. После полного растворения, добавим туда 10 г глюкозы и 5 капель водного раствора 0,2%-ной метиленовой сини. Каждый раз, когда мы взбалтываем этот бесцветный раствор, констатируем, что он меняет свою окраску на голубой цвет, но тут же обесцвечивается в покое. Такая демонстрация может повторяться неограниченно долго, по крайней мере, пока в растворе остается глюкоза, способная окисляться. Были описаны многочисленные варианты этой реакции, наравне с другими дающими место обратимым виражам цветов, среди которых одна, позволяющая четко разглядеть обратный эффект: голубой раствор обесцвечивается во время встряхивания, но снова возвращает свой цвет в покое.

Объяснение

Встряхивание бутылки позволяет кислороду воздуха раствориться в растворе и окислить здесь бесцветную форму (лейко) метиленовой сини в голубой пигмент. В покое глюкоза, которая является сахаром восстановителем, снова трансформирует метиленовую синь в ее бесцветную форму.

Ералаш

В прошлом веке, в одной долине Кентукки, потомки французских эмигрантов были носителями рецессивного гена, ответственного за высокий уровень метгемонглобинемии, выраженную в синеватом внешнем виде их кожи (цианоз). Лечение: глотать каж-



дый день драже, содержащее метиленовую синь. Короче, глотать синее для того, чтобы не быть синими! Секрет: передиминовые нуклеотиды окисляют сначала метиленовую синь в ее лейко форме, которая окисляет, в свою очередь, метгемонглобин в гемоглобине. Это позволяет восстановить на коже нормальную окраску, полностью удаляя метиленовую синь, через мочу..., окрашенную в голубой цвет!

Колебания больше не временные, а пространственные! Полосы Лизеганга

Это в 1986 году немецкий химик Р.Е. Лизеганг открыл появление концентрических колец хромата серебра в тонком слое желатинового геля пропитанного хроматом калия (K_2CrO_4), в середину которого положили кристалл нитрата серебра ($AgNO_3$). Такие мотивы находятся повсюду в природе, например, в некоторых минералах (лимонит, халцедон, малахит...) или на крыльях некоторых бабочек. Многочисленные реактивы дают место явлению Лизеганга. Большая часть демонстрационных опытов выполняется в пробирках, что приводит к появлению колец, называемых кольцами Лизеганга. Вот один типичный эффективный метод:

Растворить 1,5 г желатина и 2,5 г хромата калия в 50 мл дистиллированной воды. Наполнить пробирку на две трети с помощью этого раствора. Заткнуть и оставить в покое приблизительно на 12 часов. Затем вылить на полученный гель водный раствор (вода дистиллированная) нитрата серебра 0,1 М так, чтобы полностью наполнить пробирку. Прикрыть смотровым стаканом и подождать один день. Наблюдать кольца Лизеганга.

Объяснение

$$\underset{(раствор)}{K_2CrO_4} + \underset{(раствор)}{2AgNO_3} \longrightarrow \underset{(раствор)}{AgCrO_4} + \underset{(раствор)}{2KNO_3}$$

Красный осадок

Ералаш

Вследствие обматывания (образование витков) в течение их роста, ракушки многих тропических моллюсков — такие, которые

можно увидеть на обложке номера май-июнь 1995 года журнала «Американский ученый» — орнаментированы восхитительными мотивами, регулярность которых в настоящее время одновременно временная и пространственная.

Радуга в томатном соке

Демонстрация опыта

Выливаем 20 мл томатного сока в мензурку и добавляем туда приблизительно 20 мл воды насыщенной бромом.

Предостережение: манипуляции с бромом, Br_2, требуют большой осторожности!

Очень осторожно перемешиваем с помощью стеклянной палочки: видим появление поверх красной основы, нетрансформировавшегося томатного сока, радуги со сменяющими друг друга тонами, в соответствие с последовательностью синий /зеленый/ желтый/оранжевый.

Объяснение

Этот эффект радуги происходит из-за исключительно длительной жизни *соединения передачей заряда*, которое появляется, когда бром атакует двойную связь углерод-углерод молекулы ликопена (***Комм.**: ликопен основной картеноид, который придает томатам их красный цвет*). Это *соединение передачей заряда* является синим. Когда это синее перемешивается с бромной водой (желтой), получаем зеленое. Потом, прогрессирующий распад липидных мицелл освобождает картеноиды, которые тогда быстро бромируются, то есть обесцвечиваются. Помимо всего прочего, именно густой характер томатного сока позволяет стабилизироваться этому разделению цветов.

Комм.: так же были описаны и другие радуги, которые используют индикаторы pH.

Магические порошки

Демонстрация опыта

Поместим в пробирку 2 г нитрата свинца (II) [$Pb(NO_3)_2$] и 2 г иодида калия (KI) — два вещества, заранее тщательно растертые в порошок. Пробирку заткнуть и встряхнуть. Смесь становится



желтой, в то время как первоначально она была белой. Эту реакцию, конечно, можно провести и в ступке: достаточно перемешать в ней пестиком два порошка.

Объяснение

$Pb(NO_3)_2$	+	$2KI$	$\longrightarrow$	PbI_2	+	$2KNO_3$
(твердый)		*(твердый)*		*(твердый)*		*(твердый)*
Белый		**Белый**		**Желтый**		

ГЛАВА 4

ВСЕ ЭТО ВОПРОС ЭНЕРГИИ

Ай, это горячо!

Демонстрация опыта

Предостережение: эксперимент необходимо проводить в вытяжном шкафу, в защитных очках.

Поместим в круглодонную колбу емкостью 500 мл (прикрепленную к штативу) 30 г йода (I_2), затем немедленно добавим туда 15 мл α-пинена. Реакция является экзотермической (то есть она высвобождает много тепла), провоцирует возгонку йода, что выражается появлением фиолетового облака, выходящего из сосуда. Эту реакцию открыл Джеймс Герриот, один английский ветеринар: желая дезинфицировать раны крупного рогатого скота, Д. Герриот не нашел ничего лучше, чем положить туда крупинку йода и затем смазать все с помощью скипидара. Возгоняющийся под действием тепла йод заново конденсировался по всей поверхности раны, гарантируя, таким образом, отличное обеззараживание! Это более эффективно, но более болезненно, чем спиртовой раствор йода!

Объяснение

Скипидар содержит приблизительно 60% α-пинена. Это вещество бурно реагирует с йодом, потому что добавление этого галогена в двойную связь углерод-углерод влечет за собой реорганизацию углеродного скелета, которая позволяет органической основе уменьшить напряжение в цикле, показаном на с. 61.

Комм.: были описаны и другие экзотермические, достаточно зрелищные, реакции: погружения шарообразного сосуда со стальным волокном в раствор сульфата меди, горение марганцевых стружек в углеродном льде, поджигание термита, дробление смеси хлоргидрата гидроксиламина и нитрита натрия и, конечно, чистое и простое горение углеводородов, таких как метан, пропан или ацетилен.

α-пинен

Трансформация четырехатомного цикла в пятиатомный цикл

Реорганизация (или преобразование): трансформация четырехатомного цикла в пятиатомный цикл

Викторина

Почему выбирают ацетилен (C_2H_2) для того, чтобы получить наиболее горячее пламя (> 2500°C), предназначенное для сварки (кислородно-ацетиленовая горелка или автоген), вместо пропана (C_3H_8), в то время как горение одного моля пропана высвобождает намного больше теплоты ($\Delta H^\circ_{горения}$ = −2220 кДж/моль), чем горение одного моля ацетилена ($\Delta H^\circ_{горения}$ = −1325 кДж/моль)?

Ответ

В случае ацетилена, освобожденное тепло распределяется только среди 3 молей газовых продуктов ($2CO_2$ + H_2O) на каждый моль сожженного топлива. Напротив, сжигание одного моля пропана освобождает, конечно, больше тепла, но оно должно распределиться среди 7 молей газа ($3CO_2$ + $4H_2O$).

Ералаш

1. Некоторые экзотермические реакции, такие как кристаллизация ацетата натрия (CH_3COONa), лежат в основе функционирования некоторых нагревателей (Тепловое Решение®), предназначенных, например, для скафандров.

Некоторые из таких нагревателей предлагают, как преимущество, многократное применение. На практике, достаточно запустить металлический спусковой механизм, который нарушает равновесие квазистабильной смеси. Быстрая кристаллизация повышает температуру химической системы до 50°С, и все это в течение нескольких часов. После чего, этот нагреватель должен быть снова «заряжен», плавая в кипящей воде для того, чтобы растворить кристаллы. Другие системы используют распад в воде безводного хлорида кальция ($CaCl_2$).

2. Блуждающие огни получаются из-за спонтанного горения фосфина (PH_3, пирофор), который освобождается в то же время, что и метан (CH_4, болотный газ), из распадающейся органической материи. Можно реализовать эксперимент заставляя реагировать частицы фосфата кальция (Ca_3P_2) с водой или еще разогревая белый фосфор (P_4), погруженного в алкалин.
3. Для того, чтобы моментально сопротивляться интенсивному холоду, человек обладает различными физиологическими механизмами, мешающими понижению температуры его тела (теплокровность). Он дрожит: непроизвольные мини-сокращения скелетных мускулов приводят к освобождению тепла, что компенсирует потерянные калории его тела. Также происходит сужение кожных сосудов, призванное уменьшить тепловые потери между теплой кровью и холодной атмосферой.



Марка США из известной серии, выпущенной в 1998 году (насекомые и пауки), изображающая скарабея-бомбардира (Жук-Бомбардир)

4. Существует скарабей, прозванный «бомбардиром», который обладает железами защиты, секретирующими бензол-1,4-диол так же, как и перекись водорода. В случае опасности, эта смесь выводится в отделение, выполняющее функции «пушки». Там ферменты запускают взрывную реакцию, в течение которой происходит формирование *p*-бензокинона и кислорода. Экзотермичность этой реакции такова, что этот «адский» коктейль выстреливается в хищника при температуре более 100°C внезапно и с большой точностью.

Бррр! Здесь холодно!

Демонстрация опыта

Увлажним несколькими каплями воды маленький деревянный блок, на который поставим химический стакан с тонким и плоским дном, содержащий 30 мл воды, заранее охлажденной примерно до 0°C. При добавлении за один присест 15 г нитрата аммония (NH_4NO_3), констатируем, что после взбалтывания, через одну минуту, маленькая деревянная подставка приклеилась к стакану, потому что вода между ними замерзла.

Объяснение

Распад в воде веществ, растворимость которых увеличивается в соответствии с увеличением температуры (это свойство большинства солей), является эндотермическим процессом (то есть сопровождающимся поглощением тепла). В случае нитрата аммония, имеем:

$$NH_4NO_3 \textit{ (твердый)} \xrightarrow{\text{вода}} NH_4^{\oplus} \textit{ (раствор)} + NO_3^{\ominus} \textit{ (раствор)}$$

***Комм.:** существуют «охлаждающие пакеты» (например, Мгновенный Холод®), которые содержат в разделенных отделениях нитрат аммония и воду. Достаточно порвать мембрану, разделяющую два отделения, для того чтобы реакция распада имела бы место. Были описаны другие ударные примеры эндотермических процессов, которые состоят, например, в том, чтобы перемешать два твердых вещества, один из которых $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ с, либо NH_4NO_3, либо NH_4Cl, либо NH_4SCN, или еще заставить прореагировать твердое*



вещество, такое как $CoSO_4 \cdot 7H_2O$***, с жидкостью, в данном случае,*** $SOCl_2$***. Значительное увеличение энтропии системы объясняет внезапный характер этих реакций.***

Викторина

В Испании существуют достаточно необычные кувшины из пористой глины, которые позволяют некоторой части воды, содержащейся в них, просачиваться и — испарение является эндотермическим процессом — гарантировать охлаждение оставшегося содержимого. Эти кувшины часто белесые, и свежая вода, которую они заключают, пьется одним залпом. Как их называют? Какое эквивалентное французское слово?

Ответ

Речь идет об алькарраас или на французский манер гаргулет (пористая посуда).

Ералаш

1. Когда какой-нибудь человек находится в жарком помещении, он потеет. Секреционная активность потовых желез стимулируется: таким образом, пот, который выделяется кожными порами, испаряется, и этот эндотермический феномен поглощает лишние калории его тела.
2. В общем, достаточно легко подсчитать вариации энтальпии (то есть экзотермичность или эндотермичность) химической реакции: достаточно вычесть сумму энергий разорванных связей (реактивные) из суммы энергий связей сформированных (продуктивные). Но существуют особые реакции, называемые изодесмическими, в течение которых находят те же самые связи среди реактивных и продуктивных. Вот один пример:

$$CH_3{-}CH{=}C{=}O + 2CH_4 \longrightarrow$$
$$CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 + H_2C{=}O,$$

то есть

$$H_3C-CH{=}C{=}O + 2\,H-CH_3$$

12 связей C—H 1 связь C—C 1 связь C=C 1 связь C=O	↘	12 связей C—H 1 связь C—C 1 связь C=C 1 связь C=O

$$H_3C-CH_3 + H_2C{=}CH_2 + H_2C{=}O$$

Анализ таких ситуаций, основанных на калориметрических измерениях, дает ценную информацию о химической реактивности.

Туманный лимонад

К середине XIX века один ирландский физик Сэр Жорж Сток открыл, что плавиковый шпат – минерал, отвечающий формуле CaF_2 – проявлял свойства излучать свет с более длинной длиной волны (например, в видимом диапазоне) во время возбуждения коротковолновым электромагнитным излучением (иногда невидимым, если соответствует ультрафиолету). С тех пор это излучение света называют флюоресценция. Многочисленные органические соединения, равным образом, дают место явлению флюоресценции.

Демонстрация опыта

Растворить 10–20 мг тригидрата хинина (горький алкалоид, который содержится в коре хинного дерева) в 150 г этанола, затем добавим в полученный раствор 150 мл разбавленной серной кислоты. Облучить с помощью ультрафиолетовой лампы. Наблюдаем бледно голубую флюоресценцию хинина, сравнимую с флюо-

ресценцией лимонада, именованного тоником (Тонизирующие воды), горечь и свечение которого равным образом происходят от хинина.

Комм.: водные растворы эозина, флуоресцеина (содистая соль) и родамина В одинаково дают место флюоресценции, но в других частях видимого спектра, а именно, соответственно в желтом, зеленом и оранжевом.

Освещенный алхимик

Сжигая на угле остатки от испарения мочи, немецкий алхимик Г. Брандт получил в 1669 году слегка золотистые гранулы, которые испускали свет. Брандт тогда только что открыл новый химический элемент, за которым позже закрепили имя *фосфор* (потому что этимология этого слова означает «дающий свет»). В общем, фосфоресценция – это свойство, присущее некоторым телам длительно испускать свет после того, как они были возбуждены. Действительно, это можно наблюдать, оставив испаряться в темноте раствор белого фосфора (P_4) [***Предостережение: хранить под водой, поскольку очень реактивный и токсичный***] в дисульфате углерода, пропитывающего бумажный фильтр [***Предостережение: бумажный фильтр в конце загорится; иметь под рукой огнетушитель!***].

Были описаны различные процедуры приготовления фосфоресцирующих соединений как органических, так и неорганических.

Совершенно простая демонстрация фосфоресценции состоит в том, чтобы пропитать бумажный фильтр алкализированным раствором нафталин-1-карбоксильной кислоты (килота α-нафтоловая, $C_{11}H_8O_2$), затем, после сушки, облучить ультрафиолетом и, наконец, предложить аудитории в затемненном помещении.

Ералаш

1. Использование марок, напечатанных с помощью различных фосфоресцирующих красок, значительно облегчает сортировку писем в США. Каждое письмо проходит за доли секунды под ультрафиолетовым пучком: марки, относящиеся к авиапочте, дают место короткой оранжевой фосфоресценции, в то время как марки обычной почты «фосфоресцируют» бледно-зеленым светом.



2. Термолюминесценция, тип фосфоресценции с экстремальной задержкой, сегодня особенно применяется для определения возраста археологических объектов, таких как, например, терракота.

Да будет свет!

Стать свидетелем феномена *химической люминесценции* можно во время химической реакции, приводящей к образованию продуктов в возбужденном электронном состоянии, которое затем возвращается к своему фундаментальному состоянию, излучая при этом видимый свет.

Реактивы

– *Раствор А*: растворить 0,1 г люминола (5-амино-1,2,3,4-тетрагидрофталазин-1,4-дион) в 400 мл воды и добавить 5 мл 10%-го NaOH.
– *Раствор Б*: растворить 1,5 г гексацианоферрата (III) калия $K_3Fe(CN)_6$ в 400 мл воды. Добавить, в момент проведения эксперимента, 3 мл 30%-ой перекиси водорода (кислородной воды, H_2O_2).

Демонстрация опыта

Затемнить комнату и вылить одновременно оба раствора А и Б в большую воронку установленную на литровую мензурку, на дно которой заранее положили несколько кристаллов гексацианоферрата (III) калия. Тогда мы становимся свидетелями излучения зеленовато-голубого света. Зрители изумлены.

Объяснение

Это производство «холодного» света, т.е. не теплового происхождения – в противоположность лампам накаливания – происходит из-за окислительного распада люминола, приводящего к возбуждению, которое затем дезактивируется, испуская видимый свет. Механизм, обсуждаемой химической реакции, заставляет внедрить анион, содержащий свободный радикал, названный супероксид ($O_2^{\ominus}$), являющийся результатом распада перекиси водорода в базовой среде под действием гексацианоферрата (III). В целом, имеем:

NH_2, O, C, NH, NH, C, O

Люминол

(раствор) + 2 $OH^{\ominus}$ + O_2 $\xrightarrow{h\nu}$
(раствор) *(раствор)*

NH_2, $COO^{\ominus}$, $COO^{\ominus}$

(раствор) + 2 H_2O + N_2
(жидкость) *(газ)*

Комм.: можно реализовать такую же демонстрацию, применяя только жавелевую воду (водный раствор гипохлорита и хлорида натрия, NaClO + NaCl) в качестве окислителя: для этой цели растворим небольшое количество, на кончике шпателя, люминола (приблизительно 70 мг) в 150 мл NaOH 0,1 М и добавим такой же объем жавелевой воды. Цвет химической люминесценции может, с другой стороны, быть изменен путем добавления того или иного флюоресцирующего вещества. Были описаны и другие химически люминесцирующие системы, среди которых выделим очень впечатляющую демонстрацию и немного дорогостоящую: окисление хлорида оксалила перекисью водорода с трансформацией химической энергии во флюоресцирующее вещество (Испускающий Получатель), такое как перилен или тетрасен. И наконец, необходимо отметить, что в свободной продаже существуют химические лампы, готовые к употреблению (Циалюме®), способные обслуживать маяки или сигналы об опасности.

Ералаш

В темноте океанских глубин многочисленные существа излучают световые сигналы (биолюминесценция) по самым разным причинам. Так, например, некоторые кальмары обладают специальными органами на поверхности брюха, функция которых излучать свет точно компенсирующего тень от их тела, которая могла бы позволить хищникам, охотящимся более глубоко, чем они, их заметить. Это, несомненно, существа-невидимки, которых невозможно заметить!

Камуфляж типа «хамелеон» для военных

2-(2,4-динитробензил)пиридин представляется в форме кристаллов, цвет которых напоминает цвет песка. Когда такие кристаллы выставлены на Солнце, их цвет меняется за несколько минут на темно-синий. Это явление фотохромии является обратимым: перемещенные в темноту вышеупомянутые кристаллы снова медленно возвращают свой желтоватый цвет.

Объяснение

Электромагнитная энергия индуцирует преобразование 2-(2,4-динитробензил)пиридина в таутомерную форму, которая трансформируется в свою первоначальную конфигурацию после исчезновения солнечного света:

$h\nu$

2-(2,4-динитробензол)пиридин
Форма «нитро» песочно-желтая

Форма «аси»
темно-синяя

Были открыты и другие фотохромные молекулы как неорганические, так и органические. Некоторые среди этих соединений были даже запатентованы с целью их использования в качестве красителей для одежды, цвет которой меняется (например из оранжевого в серый) в соответствии с тем, что упомянутая одежда находится в солнечном свете или нет. Некоторые такие красители для текстиля могут стать полезными, как камуфляж типа «хамелеон» для военной униформы!

Ералаш

Солнечные очки с фотохромными стеклами – которые затемняют солнечный свет, но возвращаются к своему первоначальному оттенку, когда освещение уменьшается – очень комфортные! Но прогресс не останавливается: что сказать об электрохромных зеркалах заднего вида, чувствительных к ослеплению от фар сзади едущих автомобилей, они затемняются за несколько секунд для наибольшего удобства водителя!

Автомобиль, который меняет свой цвет на солнце!

Химические соединения, цвет которых зависит от температуры, называются термохромными.

Демонстрация опыта

В сущности тетрахлоркупрат диэтиламмония $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$ является сложным соединением, которое при обычной температуре представляется в виде зеленых иголок. Когда эти кристаллы

нагревают, то констатируют, что к 52–53°С их цвет меняется на желтый. Явление термохромии обратимо.

Объяснение

К 52–53°С геометрия комплексного соединения $CuCl_4^{2\ominus}$ изменяется: вместо имеющейся четырехугольной грани она принимает треугольную, и все это по причине беспорядка вызванного органическими противо-ионами.

Комм.: другие соединения термохромы были идентифицированы, и некоторые, такие как хлорид кобальта (II), $CoCl_2$, применяются в изготовлении цветовых термометров.

Ералаш

Производитель зубных щеток Жордан недавно запустил новую модель *Магия*®, ручка которой меняет цвет, когда ее температура выравнивается с температурой руки (и ротовой полости): некоторое небольшое время все же необходимо, для того чтобы понаблюдать феномен... Наконец, термохромные платья были представлены во время показа мод в Лондоне. И скоро автомобили класса люкс с их превосходным черным кузовом будут менять окраску на красный при 22°С и на синий при 27°С. Удачи, найти их на парковке!

Кристаллы, которые мерцают

Триболюминесценцией является излучение света, которое происходит вследствие механической деформации (трения или разрыва) некоторых кристаллических твердых тел.

Демонстрация опыта

Положим несколько кристаллов N-ацетилантранилиновой кислоты между двумя смотровыми стеклами, которые вращаем друг относительно друга так, чтобы их растолочь. Излучаемый свет отлично виден в темноте.

Объяснение

По видимому, напряжение, действующее на материал, раскалывает кристаллы, что приводит к появлению заряженных поверхностей, которые стараются полностью поглотить азот из воздуха. Ускоренное перемещение электронов на эти поверхности приво-

дит к их столкновению с молекулами азота, что выражается люминесценцией.

Комм.: литература изобилует примерами твердых тел, которые представляют феномен триболюминесценции. Среди них находим вещества хорошо известные, такие как сахар или некоторые конфеты с эссенцией из березовой коры («Помощники жизни»® так названы, потому что они представляются в виде спасательных кругов), но достаточно и молекул намного более сложных, таких как соли уранила.

Ультразвук, микроволны и взрывы

Облучение некоторой смеси реактивов ультразвуком приводит, в некоторых случаях, к продуктам достаточно необычным, отличным от тех, которые получают при отсутствии этих волн давления. Вероятно, действие ультразвука в «примитивном газовом наборе» из азота, водорода и моноксида углерода, позволило создать аминокислоты, протеины, одним словом, живую материю. Для того, чтобы убедиться в достижениях, которые могут реализовать волны, вспомним о СВЧ печи: в этих печах, позволяющих готовить и разогревать очень быстро продукты, применяются электромагнитные излучения сверхвысокой частоты (2,45 ГГц, то есть $2{,}45 \times 10^9$ Гц). Молекулы воды, обладающие дипольным моментом из-за их изогнутой геометрии, всегда стараются выстроиться в соответствии с ориентацией электрического поля этих электромагнитных волн. Но это электрическое поле периодически изменяется 2,45 миллиардов раз в секунду! На самом деле, каждый раз, когда упомянутые молекулы почти достигают своего адекватного положения, направление поля переключается, вынуждая их перестраиваться в противоположном направлении. Эти сверхбыстрые движения последовательных построений и перестроений молекул воды — с учетом явления трения, которое они вызывают — разогревают весь ансамбль системы.

Если волны могут таким образом взаимодействовать с материей, то и наоборот, вполне возможно, химические реакции могут порождать акустические волны. Напомним, взрыв шара, наполненного водородом (см. с. 42), этому пример. Вот два других.

Первая демонстрация

Поместить на наковальню чуть-чуть красного фосфора (речь идет о полимерной структуре P) и хлорат калия ($KClO_3$ мощный окисли-

тель) [*Предостережение: надеть защитные очки, перчатки и противошумные наушники!*] и сильно ударить молотком ... Бум! Этот эксперимент показывает большую окислительную способность фосфора.

Вторая демонстрация

Бумажный фильтр пропитывается влажным трийодидом азота (NI_3), затем режется на маленькие части, которые кладем на землю [*Предостережение: надеть защитные очки, перчатки!*]. Когда они высыхают, эти маленькие клочки бумаги детонируют при малейшем контакте. Настоящие петарды! Этот опыт показывает сильную тенденцию этих молекул распадаться, освобождая газ, в данном случае азот в диатомической форме (N_2).

Солнце в бочонках?

Земля вращается вокруг Солнца — звезды, температура которой около 6000°С на поверхности, в то время как эта температура поднимается до 15 миллионов градусов к его центру. Солнечное излучение достигает земли примерно за 8 минут. Полученная, таким образом, световая мощность оценивается в $3,9 \times 10^{26}$ ватт. Световая энергия осуществляет различные воздействия на химические системы: фотохромия и термохромия (смотри выше) являются зрелищными доказательствами этого. Но свет способен также индуцировать химические реакции между молекулами и, иногда, обратимые.

Обратимые реакции фото-изомеризации, действительно были открыты: это позволяет, буквально, положить Солнце в бочонки! Таким образом, норборнадиен накапливает солнечную энергию трансформируясь внутримолекулярным образом в квадрисиклан, молекулу, которая стабильна при обычной температуре, несмотря на то, что напряжения в циклической цепочке здесь существуют:



Квадрисиклан, настоящий концентрат Солнца, легко транспортируется и может восстановить энергию внутренних напряжений в виде тепла в любом месте и в любое время, заново качественно конвертируясь в норборнадиен под действием катализатора.

Комм.: были описаны и другие системы с неорганическими компонентами, основанные на этом же принципе.

Ералаш

Механизм видения так же, как и механизм защиты кожи перед смертоносным действием ультрафиолета-В, заставляет включать обратимые реакции изомеризации, типа цис-транс — соответственно ретинал (витамин А в альдегидной форме) или урокаиновая кислота (представлена в коже) — под действием фотонов.

Топливо и Солнце

Нефть, уголь, природный газ; это ископаемое топливо является остатком медленного распада — под действием микроорганизмов и в течение сотен миллионов лет — растений (и животных), которые отложились в болотах и океанах. Таким образом, эти источники энергии, частично, являются результатом реакции в хлоропластах растений, богатых хлорофиллом, диоксида углерода (CO_2, поглощенного устьицами листьев) с водой (зачерпнутой из почвы корнями растений) под действием солнечного излучения, короче, *фотосинтеза*. Благодаря фотосинтезу, растения способны расти и производить также то, что называют биомассой, с сопутствующим выделением кислорода.

Но это ископаемое топливо не является неисчерпаемым и энергетический кризис, который маячит на горизонте, может иметь катастрофические последствия для экономики. Надеясь на способность имитировать Солнце, которое каждую секунду трансформирует 600 миллионов тонн водорода (H_2) в гелий (He) за счет термоядерного синтеза[1], различные эксперты предлагают

---

[1] Не путать с ядерным расщеплением, открытым в 1939 году О. Ханом, Ф. Страссманом, Л. Мейтнером и О. Фриш. Расщепление — это разделение тяжелого ядерного ядра на различные фрагменты имеющее, как следствие, выделение колоссального количества энергии так же, как и нейтронов. Синтез — это обратное явление: ядра легких атомов, сливающиеся для того, чтобы сформировать при очень высокой температуре тяжелое ядро, что также дает место огромному освобождению энергии.



применять как топливо водород, который было бы возможно выделять из воды — первичная материя почти неисчерпаем — с помощью солнечной энергии, заранее преобразованной в электричество, что имело бы место за счет фотогальванических клеток или термических технологий.

Оборудование и реактивы

- Электролизер.
- Раствор зеленого бромокрезола: растворить 0,1 г этого индикатора в 15 мл NaOH 0,01 М, затем добавить воды, чтобы довести объем раствора до 250 мл.
- Раствор Na_2SO_4 1 М.
- Раствор CH_3COOH 1 М.
- Раствор H_2SO_4 1 М.
- Раствор NaOH 1 М.

Демонстрация опыта

Добавить 20 мл раствора зеленого бромокрезола в 400 мл H_2SO_4 1 М. Довести уровень pH до 4,5, добавляя туда каплю за каплей CH_3COOH 1 М, что придает ему зеленый цвет. Заполнить электролизер этим раствором и разлить его остаток в два химических стакана. Запустить электролиз и подождать, когда четко сможем определить, что объемы полученных газов (водород/кислород) представлены в отношении 2/1. Констатируем, что на аноде раствор поменял окраску на бледно-желтый, а газ, который здесь скопился, имеет объем в два раза меньше, чем объем газа на катоде. Добавить H_2SO_4 1 М в один из стаканов, содержащих индикатор, для того, чтобы доказать, что желтый цвет является цветом раствора кислоты. Напротив, на катоде, где, для напоминания, двойной объем скопившегося газа, раствор меняет окраску на темно-синюю. Добавляем NaOH 1 М во второй стакан, содержащий индикатор, для того, чтобы доказать, что синий цвет — это цвет базового раствора. Затем всю жидкость, содержащуюся в электролизере, переливаем в другой пустой стакан: констатируем, что раствор снова становится зеленым.

Объяснение

На аноде наблюдаем окисление кислорода воды до двухатомной молекулы кислорода с подкислением раствора:

$$2H_2O\textit{(жидкость)} \longrightarrow O_2 \textit{ (газ)} + 4H^{\oplus} \textit{ (раствор)} + 4e^{\ominus}$$

На катоде водород воды подвергается восстановлению в двухатомную молекулу водорода с алкализацией раствора:

$$4H_2O\ \textit{(жидкость)} + 4e^{\ominus} \longrightarrow 2H_2\ \textit{(газ)} + 4OH^{\ominus}\ \textit{(раствор)}$$

Суммируя, после сокращения одинаковых членов в обоих частях химического уравнения получаем общее молекулярное уравнение реакции элетролиза:

$$2H_2O\ \textit{(жидкость)} \longrightarrow O_2\ \textit{(газ)} + 2H_2\ \textit{(газ)}$$

Это полностью соответствует отношению 2/1 полученных газов и аннигиляции ионов водорода ионами гидроокиси.

***Комм.:** в настоящее время пытаются фото-образом разделить молекулы воды под действием солнечного света в присутствии фоточувствительных элементов.*

Ералаш

1. В начале прошлого века жители стали постоянными потребителями электрической энергии. Для того, чтобы измерять количество электричества, потребленного пользователями,



Томас Эдисон, гениальный американский изобретатель, придумал электрическую ячейку, к которой ответвлялась часть тока. Один раз в месяц катод вынимался, полоскался, сушился и затем взвешивался. Благодаря закону Фарадея, выделения верно рассчитывались.

2. Различные программы, имеющие целью оценить водород как топливо, в настоящее время проводят эксперименты: автобус, функционирующий на жидком водороде, мазут, использующийся в домашних условиях, замененный водородом...

Биение сердца из ртути

В двигателе внутреннего сгорания, который позволяет автомобилям двигаться, сгорающий газ дает силу расширения, которая действует на поршни. Тем не менее, существуют химические системы, позволяющие преобразовывать химическую энергию непосредственно в механическую работу!

Реактивы

- Ртуть (Hg).
- Раствор концентрированной H_2SO_4 (18 М).
- Раствор H_2SO_4 6 М. (В 2 объема воды осторожно добавляем 1 объем раствора 18 М.) ***Предостережение: никогда не делать наоборот!***
- Раствор дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 М.

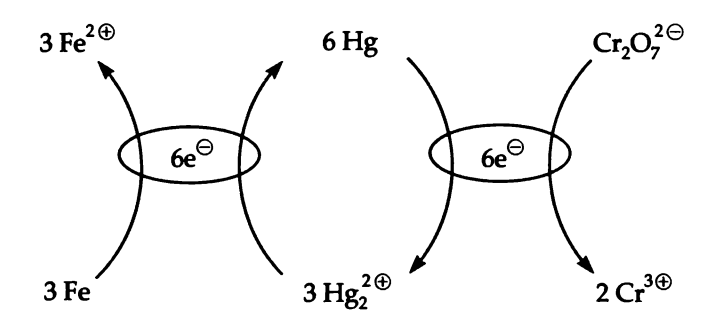
Демонстрация опыта

Предостережение: работать в вытяжном шкафу, надеть защитные очки и перчатки! Снять ценные предметы, которые могут быть оплавлены (украшения, часы ...).

Пометить на смотровое стекло некоторое количество ртути, такое, чтобы получить каплю около 2 см в диаметре. Покрыть ртуть раствором серной кислоты H_2SO_4 6 М. Добавить 1 мл раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 М. Приблизить железный гвоздь так, чтобы он коснулся капли ртути. Добавлять в это время каплю за каплей, H_2SO_4 18 М в массу ртути до момента запуска ритмического движения. Становимся свидетелями биения «сердца из ртути», биения, которое может продолжаться более часа!

Объяснение

Движущей силой этого электрохимического осциллятора является переход 6 электронов железа в дихромат при посредничестве ртути:



Таким образом, ртуть играет роль типа резервуара-посредника, принимающего электроны из железа (которые освобождаются при окислении) для того, чтобы передать их дальше, в данном случае в дихромат (который должен их принять для того, чтобы иметь возможность восстановиться). При этом, когда ртуть в элементарном состоянии (степень окисления 0), она принимает свое хорошо известное шаровидное строение; в то время, когда ее уровень окисления +1 ($Hg^{2}{}_{2}{}^{\oplus}$), она появляется в виде пленки сульфата ртути (I) (Hg_2SO_4) на металлической капле для того, чтобы уменьшить поверхностное напряжение капли, которая с этого момента разрушается и расплющивается. Масса ртути снова касается железного гвоздя, и цикл начинается заново. Таким образом, химическая энергия непосредственно преобразуется в механическую работу!

***Комм.:** аналогично было описано биение сердца из галлия.*

Ералаш

1. Мышечные сокращения являются классическим примером в биологии преобразования химической энергии в энергию механическую. Посредством потребления аденозинтрифосфата (АТФ) волокна актина скользят по всей длине волокон миозина так же как и челюсти разводного ключа с роликом, что вызывает сокращение мышечных волокон.

Кальмары и другие спруты получили звание мастеров в искусстве двигаться быстро и в любом направлении: для того, чтобы сделать это, эти животные втягивают воду и затем ее выталкивают, сокращая мускулы их тела (мантия). Мощный выброс воды представляет истинный реактивный двигатель.

2. По поводу двигателей нужно помнить, что в двигателях внутреннего сгорания есть прирученный газ, то есть его сила расширения используется для приведения в движение ансамбля «поршень-шатун», сила, происходящая из химической реакции горения топлива (бензин или газолин), который вызывает, таким образом, вращение коленчатого вала. Таким способом отоскопическое альтернативное движение преобразуется в движение круговое.

ГЛАВА 5

ОСУЩЕСТВИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Никто не любит противоречий

Принцип Ле Шателье, иногда также называемый «принципом наименьших напряжений», утверждает, что если какая-то химическая система, находящаяся в равновесии, подвергается изменению некоторых параметров, приводящих к нарушению равновесия, то эта система изменяется в направлении, противодействующем приложенной модификации, чтобы перестроиться в новое положение равновесия, характеризующегося тем же значением термодинамической постоянной.

Концентрация

При увеличении концентрации какого-либо реактива равновесие сдвигается в направлении потребления этого реактива. С другой стороны, если уменьшаем концентрацию одного из продуктов реакции, изымая его из реакционной смеси, система старается его регенерировать. Вот два способа, очень часто приносящие пользу химикам, для того чтобы повысить отдачу в желаемых продуктах, когда они получаются в соответствии с процессом регулируемым равновесием.

Демонстрация опыта

1. Поместить в пробирку 5 мл водного раствора хлорида кобальта (II) ($CoCl_2$) 0,2 M, имеющего розовый цвет. Когда медленно добавляем туда 10 мл HCl 11,5 M, раствор становится голубым.
2. Половину предыдущего раствора помещаем в другую пробирку и добавляем туда 5 мл дистиллированной воды: раствор снова становится розовым.
3. В другую половину голубого раствора, добавляем 5 мл нитрата серебра ($AgNO_3$) 0,1 M: появляется осадок и раствор становится розовым.

4. Поместить в пробирку 5 мл водного раствора хлорида кобальта (II) 0,2 М. Добавить, осторожно наливая по всей длине стенки наклоненной пробирки, 10 мл ацетона. Появляется голубое кольцо поверх розового раствора.

Объяснение

Описанный выше эксперимент позволяет понять действия модификации концентрации на положение химического равновесия (Принцип Ле Шателье), в данном случае:

$$\underset{\substack{\textit{(раствор)}\\ \textbf{Розовый}}}{[Co(H_2O)_6]^{2\oplus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{4Cl^{\ominus}} \rightleftharpoons \underset{\substack{\textit{(раствор)}\\ \textbf{Голубой}}}{[CoCl_4]^{2\ominus}} + \underset{\textit{(жидкость)}}{6H_2O}$$

1. Добавление излишка ионов $Cl^{\ominus}$, исходящих из сильной кислоты, комбинированное с ее дегидратирующим действием, смещает положение равновесия вправо, то есть к образованию соединения тетрахлорокобальта (II).
2. Добавление воды заставляет положение равновесия смещаться влево, то есть к образованию соединения гексаакваkобальта(II).
3. В присутствии $Ag^{\oplus}$ ионы $Cl^{\ominus}$ образуют осадок (выпадение AgCl, нерастворимого в воде). Обеднение хлорид-ионами вынуждает положение равновесия измениться влево для того, чтобы восстановиться.
4. Ацетон захватывает молекулы воды с поверхности с помощью водородных связей, что уменьшает концентрацию воды в свободном состоянии, отсюда происходит перемещение положения равновесия вправо с целью ее регенерировать. Это наблюдается вместе с появлением хлорного соединения, который имеет голубой цвет.

Комм.: были описаны и другие эксперименты, где вводятся различные металлические ионы. Экспериментальное подтверждение Принципа Ле Шателье является одним из доказательств динамического, а не статического, характера равновесия в химии. Это, конечно, не самые надежные показатели, ни наиболее многообразные эксперименты, которых не хватает, чтобы подкрепить это важное высказывание!

Давление

Если *давление* системы поднимается (уменьшается), то эта система изменяется в направлении, где имеется наименьшее (наибольшее) количество молей газа. К этому утверждению относится в качестве демонстрации сеанс магии Тиндолла (см. с. 25).

Температура

Если *температура* системы поднимается (уменьшается), то эта система модифицирует свое положение равновесия в сторону эндотермической (экзотермической) реакции; к тому же в этом случае, само значение константы изменится (смотри изобара Вант-Гоффа). Каждый день жизнь преподносит нам очевидное свидетельство влияния этого параметра: потеем (эндотермическое явление), когда слишком жарко, дрожим (явление экзотермическое), когда слишком холодно!

Ералаш

И точно, когда холодно куры, неспособные потеть, тяжело дышат, задыхаются. Отсюда, яйца, которые они несут, имеют хрупкую скорлупу, трескаясь от малейшего прикосновения. Это неизбежное последствие *Принципа Ле Шателье*:

$$\underset{\text{Выделенный курами}}{CO_2\ \textit{(газ)}} \rightleftharpoons CO_2\ \textit{(раствор)} \rightleftharpoons H_2CO_3\ \textit{(раствор)}$$

$$\rightleftharpoons \underset{\textit{(раствор)}}{H^{\oplus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{HCO_3^{\ominus}} \rightleftharpoons \underset{\textit{(раствор)}}{H^{\oplus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{CO_3^{2\ominus}}$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{Яичная скорлупа}}{CaCO_3\ \textit{(раствор)}}$$



Во время легочной гипервентиляции потеря CO_2 *(газ)* отражается в уровне каждого из этих последовательных равновесий с конечной нехваткой отвердителя в $CaCO_3$. Лекарство? Давать курам пить газированную воду, которая, как мы знаем, содержит углекислый газ в избытке.

Химические таймеры

Если термодинамика точно определяет положение равновесия, то, с другой стороны, она не предсказывает, с какой скоростью это положение будет достигнуто. Эта сторона вещей является предметом изучения *кинетики.* Дадим имя химических таймеров реакциям, которые характеризуются внезапным появлением некоторого продукта через какое-то время после того, как реактивы были смешаны.

Реакция Ландолта (йодные часы)

Реактивы

- *Раствор А*: растворить 0,25 г иодата калия (KIO_3) в 150 мл воды.
- *Раствор Б*: растворить 0,1 г сульфита натрия (Na_2SO_3) в 142 мл воды и добавить туда 0,5 мл H_2SO_4 3 М так же, как 7,5 мл 1%-ого крахмального клейстера.

Демонстрация опыта

Смешиваем в 600 мл-вом химическом стакане раствор А с раствором Б. Получающаяся в результате система меняет окраску на черную приблизительно за 15 секунд.

Объяснение

Можно схематично представить, что иодат сначала понижается в йодид посредством ионов сульфита:

$$\underset{\textit{(раствор)}}{IO_3^{\ominus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{3SO_3^{2\ominus}} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{I^{\ominus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{3SO_4^{2\ominus}}$$

Эта реакция достаточно медленная потому, что необходимые посредники, такие как ионы $IO_2^{\ominus}$ *(раствор)*, должны сформироваться. Затем йодид реагирует с иодатом так, чтобы произвести йод, который появляется в форме три-йодида, формирующего с крахмалом *замкнутое соединение* трубчатого типа:

$$5\,I^{\ominus}\ (\text{раствор}) + IO_3^{\ominus}\ (\text{раствор}) + 6H^{\oplus}\ (\text{раствор}) \longrightarrow 3I_2\ (\text{раствор}) + 3H_2O\ (\text{жидкость})$$

$$I_2\ (\text{раствор}) + I^{\ominus}\ (\text{раствор}) \longrightarrow I_3^{\ominus}\ (\text{раствор})$$

$$I_3^{\ominus}\ (\text{раствор}) + \text{крахмал} \longrightarrow \text{соединение синего цвета}$$

Комм.: были описаны различные варианты этой реакции — одна забавнее другой.

Внезапное появление превосходного золотистого пигмента (трехсернистый мышьяк)

- *Раствор А:* растворить 3 г мета-арсенита натрия ($NaAsO_2$) в 150 мл воды и добавить 16,5 мл замороженной уксусной кислоты (CH_3COOH), то есть твердой.
- *Раствор Б:* растворить 30 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$) в 150 мл воды.

Демонстрация опыта

Смешиваем в химическом стакане емкостью 600 мл раствор А с раствором Б. Красивый желто-золотой осадок появится примерно через 30 секунд.

Объяснение

После некоторой отсрочки появляется ярко-желтый коллоидальный осадок сульфида мышьяка (III), который называют аурипигмент или трехсернистый мышьяк. Уравнение этой реакции, называемой реакцией Форбса-Эстилла-Уолкера, вероятно, следующее:

$$20\,H^{\oplus}\ (\text{раствор}) + 12S_2O_3^{2\ominus}\ (\text{раствор}) + 2AsO_2^{\ominus}\ (\text{раствор}) \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Желто-золотой}}{As_2S_3}\ (\text{тв}) + 6HSO_3^{\ominus}\ (\text{раствор}) + \underset{\text{Пентатионовая кислота}}{3H_2S_5O_6}\ (\text{раствор}) + 4H_2O\ (\text{тв})$$

Ералаш

По поводу пигментов, цвет которых напоминает золото. Уже в IV веке китайский алхимик Ко Хунг описывал способ получения сусального золота SnS_2 нагреванием в течение 30 дней,



проводимого в присутствии алюна и хлорида аммония. Полученные, таким образом, крупинки, имитирующие золото, использовались преимущественно, как и в настоящее время, для позолоты гипсовых статуэток.

Последовательная реакция, названная «Старый Нассау»

Демонстрационный опыт реакции Ландолта, который является результатом модификации, сделанной профессором Г.Н. Алеа, имеет цель получить цвета известного университета (Принстон, Нью-Джерси) или еще знатной фамилии Нассау.

Реактивы

- *Раствор А*: растворить 4 г растворимого крахмала в 500 мл кипящей воды, затем добавить 13 г гидросульфита натрия ($NaHSO_3$) и 500 мл воды.
- *Раствор Б*: растворить 3 г хлорида ртути (II) ($HgCl_2$) в 1 литре воды.
- *Раствор В*: растворить 15 г иодата калия (KIO_3) в 1 литре воды.

Демонстрация опыта

Смешать по порядку равные растворы А, Б и В. Раствор сначала становится оранжевым, а затем черным.

Объяснение

Механизм, применяемый здесь, такой же, что и в реакции Ландолта, за исключением того факта, что йодид прежде чем прореагировать с иодатом, для того чтобы создать йод, образует оранжевый осадка HgI_2, который затем растворяется в форме $HgI_4^{2\ominus}$, тетрайодомеркурата(II).

***Комм.**: существуют другие химические таймеры, свойства которых даны в литературе.*

На ярмарке: автородео

Молекулы, представленные в реактивной смеси, сравнимы с автомобилями автородео, которые на ярмарке сталкиваются друг с другом. Химические реакции, в самом деле, являются результатом столкновений молекулярных видов, поставленных в

соприкосновение, но нужно, чтобы удары, все-таки, были достаточной силы. Эта минимальная кинетическая энергия, которая требуется для химического преобразования, приводящего к получению продукта, называется энергией активации ($E_а$), термин, упоминающий характеристику «активного» *состояния*, так называемого, *перехода*. Увеличение температуры химической системы приводит к увеличению популяции, т.е. процентному содержанию молекул, обладающих большей кинетической энергией; короче, часть молекул, вышеупомянутая энергия которых равна или превосходит $E_а$, оказывается возросшей, что вызывает увеличение эффективности ударов. Скорость реакции увеличивается, что можно количественно определять измерением ее *константы скорости*, *k* (смотри уравнение Аррениуса).

Демонстрация опыта

Два химических стакана емкостью 500 мл наполнены, соответственно, 400 мл холодной и 400 мл горячей воды. Поместим затем в каждый их них шипучую таблетку Алка-Зельтцер®. Кон-



статируем, что таблетка, положенная в горячую воду, растворяется в ней быстрее и дает место появлению пузырей намного быстрее, доказывая этим, что химическая система реагирует в соответствии с возросшей кинетикой горячего.

Комм.: был описан один остроумный способ, который позволяет наглядно продемонстрировать концепцию энергии активации.

«Тайна лампы Алладина»

Хитрость состоит в следующем: в бутылку налить 50 мл 15–20% перекиси водорода (H_2O_2) и опустить пакетик в отверстие пробки, которое является носителем пакетика, содержащего 10 г диоксида марганца (MnO_2), спрятанного в алюминиевую бумагу. Нужно затем убрать эту бумагу и вынуть пробку, внимательно следя за тем, чтобы пакетик с MnO_2 незаметно упал в раствор. С этого момента перекись водорода распадается достаточно бурно под действием катализатора, которым является диоксид марганца, на кислород и воду с такой экзотермичностью, что вода выбрасывается из флакона в виде облака: «джин», выпущенный из бутылки!

ГЛАВА 6

ШОУ МАГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Плакат «Добро пожаловать: симпатические чернила»

Реактивы

– Раствор тимолфталеина: растворить 0,5 г этого индикатора pH в 20 мл этанола.
– Раствор тиоцианата калия: растворить 2,5 г тиоцианата калия (KSCN) в 50 мл дистиллированной воды.





– Раствор NaOH 0,01 M.
– Раствор хлорида железа (III) ($FeCl_3$) 0,1 M.

Демонстрация опыта

За несколько дней до шоу невидимое сообщение приветствия было написано на большом листе фильтровальной бумаги (речь идет о сорте пористой бумаги, широко применяемой в химии именно в качестве бумаги-фильтра): первая фраза, применяя раствор тимолфталеина и другая – раствор тиоцианата калия. Эти два раствора являются бесцветными «чернилами». Во время шоу первая фраза появится в синем цвете, если увлажним лист с помощью пульверизатора раствором NaOH. Когда затем распылим на тот же самый лист кислый раствор хлорида железа (III), синяя фраза исчезнет и проявится другое сообщение, но на этот раз в красном цвете!

Объяснение

Тимолфталеин является кислотно-базовым индикатором, который, будучи бесцветным, в кислой или нейтральной среде меняет окраску на темно-синюю при уровне pH выше 11. Кстати, об ионе тиоцианата: в аналитической химии – это лучший реактив для того, чтобы идентифицировать катионы железа(III):

$$\underset{\textit{(раствор)}}{Fe^{3\oplus}} + \underset{\textit{(раствор)}}{3SCN^{\ominus}} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]}$$

Окраска кроваво-красная

Цвета артачатся

Невероятно но, правда!

Демонстрация опыта

Погрузим голубую лакмусовую бумагу в голубой раствор сульфата меди ($CuSO_4$) 0,1 M: когда ее вынимаем, она красная. Теперь погружаем эту же красную бумагу в красный раствор нашатырного спирта, содержащего фенолфталеин: на этот раз бумага на выходе голубая.

Объяснение

По причине феномена гидролиза раствор сульфата меди кислый, что заставляет индикатор лакмус менять окраску на красный цвет. Голубой цвет снова появится, совершенно очевидно, в основной среде, в данном случае, в нашатырном спирте, который сам крас-

ный потому, что соответствующий индикатор фенолфталеин был в нем растворен.

Минеральный хамелеон

Демонстрация опыта

В 50 мл водного раствора перманганата калия ($KMnO_4$) 0,01 М добавляем 25 мл 5%-го NaOH. Эта смесь фиолетового цвета медленно выливается в воронку, снабженную бумажным фильтром, наполненным 15 г мелко распыленного диоксида марганца (MnO_2); упомянутая воронка установлена на колбу эрленмейера. Констатируем, что фильтрат является раствором изумрудно-зеленого цвета! Если теперь окислим этот фильтрат с помощью разбавленной серной кислоты (H_2SO_4), то он снова становится фиолетовым! Эта последовательность реакций может повторяться неограниченно долго.

Объяснение

Это обратимая реакция *коммутация-дисмутация*, которая служит основанием этой зрелищной реакции. В основной среде:

$2\ MnO_4^{\ominus}$ ***(раствор)*** + MnO_2 ***(твердый)*** + $4OH^{\ominus}$ ***(раствор)*** $\xrightarrow{\text{коммутация}}$
Фиолетовый

$3\ MnO_4^{2\ominus}$ ***(раствор)*** +2 H_2O ***(жикость)***
Зеленый

Во время реокисления:

$3MnO_4^{2\ominus}$ ***(раствор)*** + $4H^+$ ***(раствор)*** $\xrightarrow{\text{дисмутация}}$
Зеленый

$2\ MnO_4^{\ominus}$ ***(раствор)*** + MnO_2 ***(твердый)*** + $2H_2O$ ***(раствор)***
Фиолетовый

Комм.: 1. в специальных условиях можно заставить появиться настоящее химическое знамя в одной и той же пробирке, в данном случае, нижний — небесно-голубой слой [ион гипоманганата, $MnO_4^{3\ominus}$ (раствор)], выше — промежуточный темно-зеленый слой [ион манганата, $MnO_4^{2\ominus}$ (раствор)] и верхний — фиолетовый слой [ион перманганата, $MnO_4^{\ominus}$(раствор)].

2. Другой «минеральный хамелеон», на базе ванадия, также был описан.



Но откуда все-таки выпущен блестящий пар

Демонстрация опыта

Когда собираем блестящие пары диоксида азота NO_2 *(газ)* в эрленмейер и добавляем туда активный углерод, который является углеродом из дерева или торфа, подвергнувшимся специальной обработке, констатируем, что после сильного взбалтывания закупоренной колбы Эрленмейера блестящие пары полностью испаряются.

Объяснение

Этот сеанс позволяет показать, что активный углерод, который очень тонко разделен, представляет интересное свойство очень эффективно поглощать газ.

Как вонзить гвоздь в дерево с помощью банана

Демонстрация опыта

Банан заморожен в жидком азоте в течение нескольких минут. С помощью перчаток из изолирующей материи упомянутый банан может быть применен как молоток, для того чтобы забить гвоздь в кусок бальзамового дерева.

Объяснение

Около −195°С вода, содержащаяся в банане, как известно, полностью замерзшая, делает банан таким же твердым, как молоток. С другой стороны, бальзамовое дерево — это дерево очень мягкое и очень легкое (плотность 0,15), применяющееся, в основном, для конструирования уменьшенных моделей самолетов.

Комм.: 1. были описаны и другие классические демонстрации с жидким азотом: заставить парить цветок из сияния, как если бы он был из фарфора, вынуть целую серию шаров из Термоса (см. с. 31 и т.д.

2. Сливочное мороженое может быть приготовлено за несколько секунд (смотри последний раздел) перед приходом гостей, благодаря применению жидкого азота (или воздуха).

Деньги не имеют запаха, сажа еще меньше

Демонстрация опыта

Начнем с того, что подожжем ненастоящую денежную банкноту, удерживаемую с помощью пинцета, после того, как его погрузили в 95%-ый этиловый спирт (C_2H_5OH). Купюра оказывается в состоянии пепла. Затем попросим другую (настоящую) купюру у кого-нибудь из аудитории. Эту банкноту смочим в растворе, состоящем из 100 мл этилового спирта и 75 мл воды и затем подожжем. К большому удивлению зрителей она загорится без всякого повреждения!

Объяснение

В последнем случае пламя должно испарить одновременно этиловый спирт и воду, у которой способность к поглощению тепла выше. Испарение воды позволяет, благодаря его сильно эндотермическому характеру, поддерживать относительно низкую температуру банковской купюры, что мешает ей сгореть.

Зажечь свечу кусочком льда и потушить ее невидимой жидкостью

Демонстрация опыта

Канделябр, снабженный свечами, поставлен на стол. В реальности имеем заранее установленные [*Предостережение: необходимо принять предварительные меры, надеть перчатки!*] на кончик каждой свечи крошечные кусочки натрия. Сеанс состоит в том, чтобы зажечь каждую из этих свечей с помощью капли воды, вытекающей из кубика льда, который держим в пригоршне: это абсолютно необычайно! Но еще более сильно! И вот теперь, для того, чтобы потушить эти язычки пламени, достаточно вылить на них содержимое стакана... пустого!

Объяснение

Щелочные металлы бурно реагируют с водой, освобождая водород,

$$\underset{\textit{(твердый)}}{2Na} + \underset{\textit{(жидкость)}}{2H_2O} \longrightarrow \underset{\textit{(раствор)}}{2Na^{\oplus}OH^{\ominus}} + \underset{\textit{(газ)}}{H_2}$$



который при контакте с атмосферным кислородом воспламеняется и заставляет гореть фитиль свечи:

$$H_2\ (газ) + 0{,}5O_2\ (газ) \longrightarrow H_2O\ (газ)$$

Кстати, о стакане, внешне пустом. В действительности, он содержит гексафторид серы, SF_6, который является бесцветным (то есть невидимым) и инертным газом, среди наиболее плотных известных газов: это как будто, можно его «вылить» на пламя свечи, вынуждая ее при этом погаснуть из-за нехватки топлива, которым является кислород.

Химический вулкан

Демонстрация опыта

Наполним наполовину фарфоровую чашку для выпаривания оранжевыми кристаллами дихромата аммония, $(NH_4)Cr_2O_7$. Затем чашка ставится на асбестовую сетку. С помощью пинцета, содержащего ацетон, увлажним несколько кристаллов, затем поднесем туда огонь с помощью спички. Таким образом, запустим истинное извержение вулкана, типа Везувий в миниатюре: прекрасные искры выброшены в воздух, в то время как оранжевая кристаллическая масса прогрессивно раздувается и становится, к концу реакции, сверхлегкой пылью, окрашенной в зеленый цвет.

Объяснение

Наблюдаемое явление происходит, благодаря первоначальной окислительно-восстановительной реакции, которая поставляет в одно и то же время и окислитель, и восстановитель:

$$\underset{\text{(твердый)}}{(NH_4)_2Cr_2O_7} \xrightarrow{\text{пламя}} \underset{\text{(газ)}}{N_2} + \underset{\text{(газ)}}{4H_2O} + \underset{\text{(твердый)}}{Cr_2O_3} + Q\ \text{(энергия)}$$

Оранжевый **Зеленый**

Такая реакция распада продолжается сама по себе при температуре выше 225°C со значительным выделением тепла и азота, что объясняет зрелищное раздувание твердой основы, в данном случае Cr_2O_3.

Комм.: 1. оксид хрома (III), Cr_2O_3, на самом деле является веществом, которое входит в состав зеленых чернил, используемых для печати американских долларов.

2. Это тот же Cr_2O_3, полученный таким образом, может быть побочно трансформирован в металлический хром посредством алюминотермии.

3. Также возможно реализовать химический вулкан, вынуждая реагировать концентрированную серную кислоту (H_2SO_4) с перманганатом калия ($KMnO_4$), но этот эксперимент является достаточно опасным для реализации.

Причина, по которой углеводы когда-то назывались гидратами углерода

Демонстрация опыта

В маленький химический стакан, наполовину наполненный сахарным песком, осторожно добавляем около 40 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4). После осторожного перемешивания всего содержимого с помощью стеклянной палочки наблюдаем почернение и увеличение объема реагирующей массы.

Объяснение

$$\underset{\textbf{Сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \textit{ (твердый)} \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ конц.}} 12C \textit{ (твердый)} + 11H_2O \textit{ (жидкость)}$$

Констатируем, что сахар (сахароза) дегидратируется серной кислотой: он распадается до углерода! Вот почему когда-то писали его формулу, как если бы речь шла о «гидрате углерода» $C_{12}(H_2O)_{11}$. В действительности сахароза является дисахаридом, в данном случае, α-D-глюкопиранозой (глюкоза), связанной с β-D-фруктофуранозой (фруктоза) ацетальным мостом, который соединяет два аномеричных атома углерода.

HOH2C, HO, HO, OH, O, α, H, O, OH, H, OH, O, CH2OH, β, CH2OH, H

Сахароза



Отсюда, для информации, сахароза не является «сахаром восстановителем» (см. с. 44–47).

Комм.: механизм этой реакции более сложный, чем это кажется, так как имеется, кроме прочего, высвобождение газов, таких как CO_2, CO (токсичный!) и SO_2 (раздражающий!). Этот опыт служит иллюстрацией для многих книг по химии и является одной из манипуляций, которую могут провести самостоятельно посетители отделения химии Немецкого Музея в Мюнхене.

Волоконце Нейлона, пришедшее из ниоткуда

Демонстрация опыта

Растворить в химическом стакане емкостью 250 мл 2 мл хлорида деканедиола, $ClCO-(CH_2)_8-COCl$, в 100 мл дихлорметана, CH_2Cl_2. Поверх всего этого установлен сосуд емкостью 125 мл для отстаивания, в который поместили 50 мл водного раствора, содержащего 1,1 г гексан-диамина, $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, 2 г карбоната натрия, Na_2CO_3, так же как немного фенолфталеина. Позволяя вытечь медленно и мягко водный раствор на органическую фазу более плотную, констатируем, что обе фазы вмешались одна в другую и что на поверхности раздела появилось волоконце трубчатого типа, которое можно намотать на стеклянную палочку и длина которого может легко превзойти 10 метров. Это вынуждает думать о фокуснике, вынимающем без перерыва вереницу платков из шляпы.

Комм.: рекомендуется приготовить хлорид кислоты в момент применения, с этой целью провести реакцию между дикарбоксиловой кислотой (здесь, деканедиоловой кислотой, $HOOC-(CH_2)_8-COOH$) с хлоридом тионила ($SOCl_2$) в присутствии небольшого количества N,N-диметилформамида [или DMF, полярный растворитель, $HCON(CH_3)_2$].

Объяснение

Реакция поверхностной поликонденсации может быть схематизирована как следующее:

$$n\ H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2\ (\textit{раствор})$$

Гексан-1,6-диамин

$$+\ n\ Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_8{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl(CH_2Cl_2)$$

хлорида деканедиола

$$\longrightarrow$$

$$H{-}\left[NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_8{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\right]_n{-}Cl(s)$$

Нейлон-6,10

$$+\ n\ HCl\ (\textit{раствор})$$

Необходимо отметить, что Валлас Хюм Каротер, блистательный американский химик, трагически погибший в 1937 году в возрасте 41 года, в составе компании «Е.И. Дюпон Немур» довел до завершения изготовление полностью синтетического волокна, имитирующего шелк, названного Нейлон. Такой полимер, несомненно, перевернул мир: сегодня мы далеки от презентации первых чулок из нейлона на международной выставке 1939 года в Сан-Франциско, чулки, которые когда-то были доступны только для работниц фирмы Дюпон!

Комм.: зарегистрированное имя Нейлон происходит от имени предложенного в оригинале, ответственным за маркетинг у Дюпона: Норан означает, что чулки, сделанные таким способом, нераспускающиеся. Инверсией гласных звуков Норан стал Нюрон, затем Нюлон, Найлон и, наконец, Нейлон.

Эти полимеры (полиамиды) обозначены двумя числами: они относятся, соответственно, к числу атомов углерода, которые включают в себя диамин мономер и карбоксиловая дикислота мономер.

Ералаш

1. Химическая магия! Получить полимер из мономера, которого не существует? Да, это вполне возможно: виниловый



спирт, $CH_2{=}CHOH$, не поддается выделению, так как он сразу трансформируется в ацетальдегид, $CH_3{-}CHO$. Но поливиниловый спирт, ПВА, как говорится, очень даже существует!

2. Некоторые пчелы секретируют мембраны из полиэстера с целью обернуть мед для того, чтобы защитить его от влажности и паразитов. И с замком «Молния», вот вам пожалуйста!
3. Ни один химик еще не сумел произвести способом одновременно элегантным, простым и чистым полимерный материал такой же прочный, как шелк, производимый пауками! Некоторые виды пауков могут вырабатывать до семи сортов шелка в различных целях!
4. Для того, чтобы прикрепиться к своим опорам, мидии секретируют вещество такое же эффективное, как и эпоксидные смолы, которые, сверх того, клеят даже под водой!

Другие сеансы магической химии и конец шоу

Вот, для напоминания, другие сеансы магической химии, которые заслуживают быть выполненными: яйцо в бутылке (с. 23), эксперимент Тиндолла (с. 28), шары, которые вынимают из Термоса (с. 31), химический гейзер (с. 35), исчезающий стакан (с. 38), взрыв шара, наполненного водородом (с. 42), патриотические цвета (с. 50), реакция Бригса-Рошера (с. 55), тайна голубой бутылки (с. 56), магические пудры (с. 58), холодный свет люминола (с. 67), внезапное появление аурипигмента (с. 84), реакция, названная «Старый Нассау» (с. 85), так же как «джин в бутылке» (с. 87). И вот последний:

Золотой Пенни. Демонстрация, или Как превратить объект из меди в «серебро», а затем в «золото»

Демонстрация опыта

Положить несколько гранул цинка (Zn) в раствор хлорида цинка ($ZnCl_2$) 1 М и довести все до кипения. Медная монета кладется в эту колбу, которую продолжаем кипятить в течение примерно 2 минут: эта монета появляется посеребряной. Когда ее нагреваем очень бережно, поддерживая с помощью пинцета в пламени

свечи Бунсена, констатируем, что монета трансформируется в объект, кажущийся золотым!

Объяснение

«Серебрение» происходит вследствие отложения цинка на медный объект:

$$Zn_{Zn} + Zn^{2\oplus}\ (\textit{раствор}) \longrightarrow Zn^{2\oplus}\ (\textit{раствор}) + Zn_{Cu}$$

Последующее нагревание монеты приводит к формированию сплава, в данном случае латунь (Cu + Zn), цвет которого имитирует золото.

Для окончания шоу жидкий азот, вылитый в ведро горячей воды, создает густой туман, который на глазах у публики позволяет исчезнуть актерам этого представления.

ГЛАВА 7

ХИМИЧЕСКИЕ ИГРУШКИ

В свободной продаже существуют целые серии «химических» игрушек, захватывающий характер которых позволяет стимулировать интерес их пользователей лицом к лицу с этой увлекательной наукой. Среди них остановимся на наиболее необычных.

Пьющая утка

Эта необычная техническая новинка состоит из «птицы», которая, помещенная перед стаканом воды, опускает туда клюв для того, чтобы пить, затем поднимается, жест, который она, естественно, выполняет постоянным образом.

Объяснение



Эта игрушка не что иное, как один из типов тепловой машины: испарение воды, пропитывающей голову утки, является, как мы это знаем, эндотермическим процессом и приводит к охлаждению этого уровня, отсюда конденсация в виде жидкости, паров дихлорметана (CH_2Cl_2), которая содержится в этой домашней птице. Частичная пустота, созданная, таким образом, заставляет упомянутую жидкость подниматься по центральному каналу в брюшной полости к голове утки, что изменяет положение центра тяжести, откуда падение. И цикл запускается заново...

Комм.: такая система даже рассматривалась для того, чтобы орошать пустыню!

Слим®, магический гель

Реактивы

— *Водный раствор полихлорвинилового спирта*: тщательно растворить 4 г полихлорвинилового спирта, $[-CH_2-CH(OH)]_n$,

(100% гидролизированный и с молекулярной молярной массой, превышающей 100 000) в 100 мл воды. Чтобы это сделать, необходимо хорошенько взбалтывать раствор. Умеренное нагревание может ускорить процесс.

— *Водный раствор бората натрия*: растворить 0,4 г буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, в 10 мл воды.

Демонстрация опыта

Поместим в стакан из полистирола раствор 50 мл полихлорвинилового спирта и 5—10 мл раствора бората натрия. Затем смесь энергично взбалтывается с помощью пластиковой ложки, провоцирует, почти сразу, образование геля с удивительными свойствами. Этот гель липкий и ему можно придавать форму: он принимает форму сосуда, в котором содержится, и, положенный на стол, он растягивается в тонкую пленку.

Объяснение

Обучающий характер этой игрушки подтверждается необычайно интересной природой примененных химических концепций. В водном растворе борат натрия гидролизуется следующим образом:

$$\underset{(раствор)}{B_2O_7^{2\ominus}} + \underset{(жидкость)}{3H_2O} \rightleftharpoons \underset{(раствор)}{2BO_2^{2\ominus}} + \underset{(раствор)}{2B(OH)_3}$$

Ортоборная кислота

и

$$\underset{(раствор)}{B(OH)_3} + \underset{(жидкость)}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{(раствор)}{B(OH)_4^{\ominus}} + \underset{(раствор)}{H^{\oplus}}$$

Полихлорвиниловый спирт затем начинает реагировать посредством водородных мостов с четырьмя группами OH (единицы $B(OH)_4^{\ominus}$), которые ориентированы к вершинам тетраэдра, что приводит к формированию трехмерной полимерной сети, в которой заключены молекулы растворителя (здесь вода не представлена в схеме):



$B(OH)_4^{\ominus}$

Полихлорвиниловый спирт

Полихлорвиниловый спирт

Бесконечное образование, разрыв и образование заново этих водородных связей является причиной того, что гель, полученный таким образом, имеет такие интересные вязко-эластичные свойства.

***Комм.:** 1. были описаны и другие технологии гелеобразования: Стерно®, например, является гелем, который образуется немедленно, когда добавляем в 100 мл этилового спирта (C_2H_5OH) 20 мл водного раствора насыщенного ацетатом кальция [($CH_3COO)_2Ca$].*

2. Многочисленные применения предусмотрены для этих гелей, так как мы все лучше и лучше понимаем их свойства. Так, когда взбивают вязко-эластичную жидкость, такую как желатин, с помощью вертикального миксера, констатируем, что вместо того, чтобы образовать воронку, жидкость перемещается к центру и карабкается по всей длине миксера: это называется эффектом Вейсенберга!

Еще немного магии: палочки, бутылка и песок...

Волшебная палочка – это деревянный стержень со съемным наконечником и, с другой стороны, полым, в котором просверлены невидимые невооруженным глазом маленькие дырки: этот наконечник может быть наполнен тем или иным реактивом, для примера, карбонатом натрия, (Na_2CO_3). Когда помешиваем бесцвет-

ную жидкость, например, воду, содержащую фенолфталеин (индикатор, который применяется для определения кислотно-основной среды), этой волшебной палочкой, констатируем что раствор немедленно меняет окраску на красную (поскольку, как мы знаем, гидролиз карбоната дает щелочную среду).

Волшебная бутылка является трюковым флаконом, кажущимся пустым, когда из него пытаются вылить содержимое, но из которого, в другой раз, раствор может выливаться.

Магические песок (Магический песок®) есть песок, гранулы которого покрыты неполярным красящим веществом. Он, действительно, не смачивается водой. Для того чтобы проиллюстрировать эту концепцию, достаточно разложить на руке ликоподий: если затем погрузить руку в воду, убедимся, что он оттуда выходит совершенно сухим!

Нитинол или металл, обладающий памятью

Нитинол (от Никель Титан Морской Артиллерии Лаборатория) — это сплав никеля и титана, имеющего исключительное свойство сохранять в памяти свою первоначальную форму даже после явной деформации таким способом, что он ее восстанавливает под действием тепла. Функционирование этого необычного материала базируется на переходе из мартенситовой фазы в фазу аустенитную при некоторой температуре, так называемой температуре перехода. Применения этого любопытного сплава очень разнообразные: от ортодонтологии до двигателей, а также скульптур, меняющих свой облик при изменении температуры!

Предметы, которые подскакивают, мыльные пузыри и змеи фараона

Дружеский пластик® является термопластическим пластилином. *Живая замазка* — это подскакивающая мастика. По отношению к *Подскакивающей Резине* и другим *Подскакивающим Дискам*, вспоминаются только *Счастливые и Несчастливые Мячи*: мяч из полихлоропрена и подскакивающий, в то время как другие, совершенно идентичные, но сделанные из полинорбонена, не подскакивают по причине быстрой диссипации кинетической энергии.

Ах! Мыльные пузыри! Многие концепции могут быть затронуты с их помощью: пограничные явления, плотность газов,



проницаемость для CO_2 и т.д. Можно даже самим поместиться внутри!

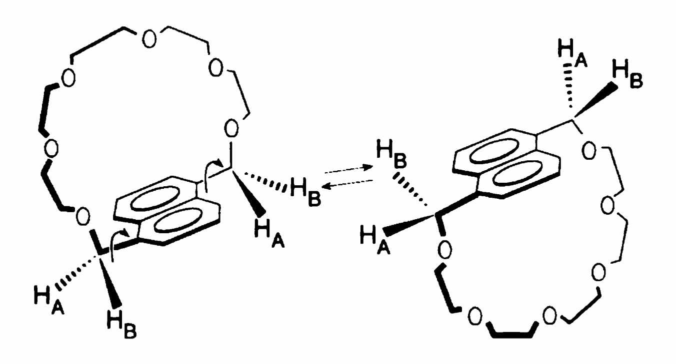
По поводу демонстрации так называемых «змей фараона», открытых известным химиком Фредериком Вехлером, который реализовал в 1828 году первый органический синтез из неорганических реактивов, в данном случае из мочевины. Здесь происходит взаимодействие с тиоцинатом ртути (II), $Hg(SCN)_2$, который является очень токсичным! К тому же применение трубки с карбидом кальция, CaC_2, (Большой Бум®) принуждает к очень серьезным мерам предосторожности в виду существующих опасностей!

ГЛАВА 8

МОЛЕКУЛЫ, КОТОРЫЕ ИГРАЮТ, И ДРУГИЕ ОБАЯТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Необыкновенные игрушки!

Среди приблизительно 15 миллионов молекул, созданных по сей день химическим синтезом, встречаются иногда молекулы весьма любопытные! Так, эфирная корона, которая, вот вам, пожалуйста, прыгает со скакалкой:



Это доказано, потому что водород A, который стоит торчком в плоскости *уменьшенного* нафталина, не является эквивалентным водороду B, который топорщится в других направлениях. Спектр водорода ^{1}H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) должен бы, таким образом, это различать. Так как наблюдается один единственный сигнал! Это, конечно, доказательство, что молекула «прыгает со скакалкой», переставляющая без остановки водороды A и B, короче, делающая их эквивалентными в масштабе времени ядерного магнитного резонанса, переходя от одной конфигурации к другой.

Другая эфирная корона предпочитает играть в бильбоке:



Другие говорят об образовании «соединения страуса», наподобие страуса, который при опасности прячет свою голову в песок!

Другие молекулы более способны к тому, чтобы заниматься *шведской гимнастикой*: так, в пентафтористом фосфоре, PF_5, атомы фтора расположены на вершинах двойной пирамиды с треугольным основанием, но три среди них расположены в экваториальной позиции, тогда как два других ориентированы перпендикулярно, то есть они располагаются на верхушках, так как ЯМР фтора ^{19}F обнаруживает только один единственный сигнал, показывающий этим, что все пять галогенов эквивалентны. Как это возможно? Все просто, потому что эти атомы оказались «спортивными».

Р.С. Берри, химик из Мичиганского университета, представил с полным правом, что в этих молекулах происходит в бешеном ритме псевдоротация, в течение которой два экваториальных фтора $F_{(3)}$ и $F_{(4)}$ отодвигаются на 180° один от другого для того, чтобы расположиться на верхушках, в то же самое время как два фтора, расположенных на вершинах [здесь $F_{(1)}$ и $F_{(5)}$], сближаются для того, чтобы оказаться на 120° один к другому так, чтобы стать экваториальными. Игра начинается: пять разнородных орбитальных областей (sp^3d) полностью эквивалентны... но какая гимнастика!

Некоторые молекулы посредством атомов, которые они содержат, предпочитают *танцевать*! Таким является [3.3]метациклофан, показательно сильно одаренный для камбоджийского танца:

и т.д.

Танец галогенов, принадлежащих бензольному циклу, подвергнутых основным условиям, также является большой классикой в химии. Дейтерий, кстати о нем, практикует политику *яичницы-болтушки*: он обожает прогуляться и реализовать изомеризацию перерождающейся перегруппировкой.

Сеанс молекулярной магии, который здесь представлен, является достаточно доказательным примером динамического характера химического равновесия.

Викторина

Дать правдоподобное объяснение следующему очень любопытному взаимному преобразованию, которое наблюдается, когда молекулы А и В находятся в почти основной среде.

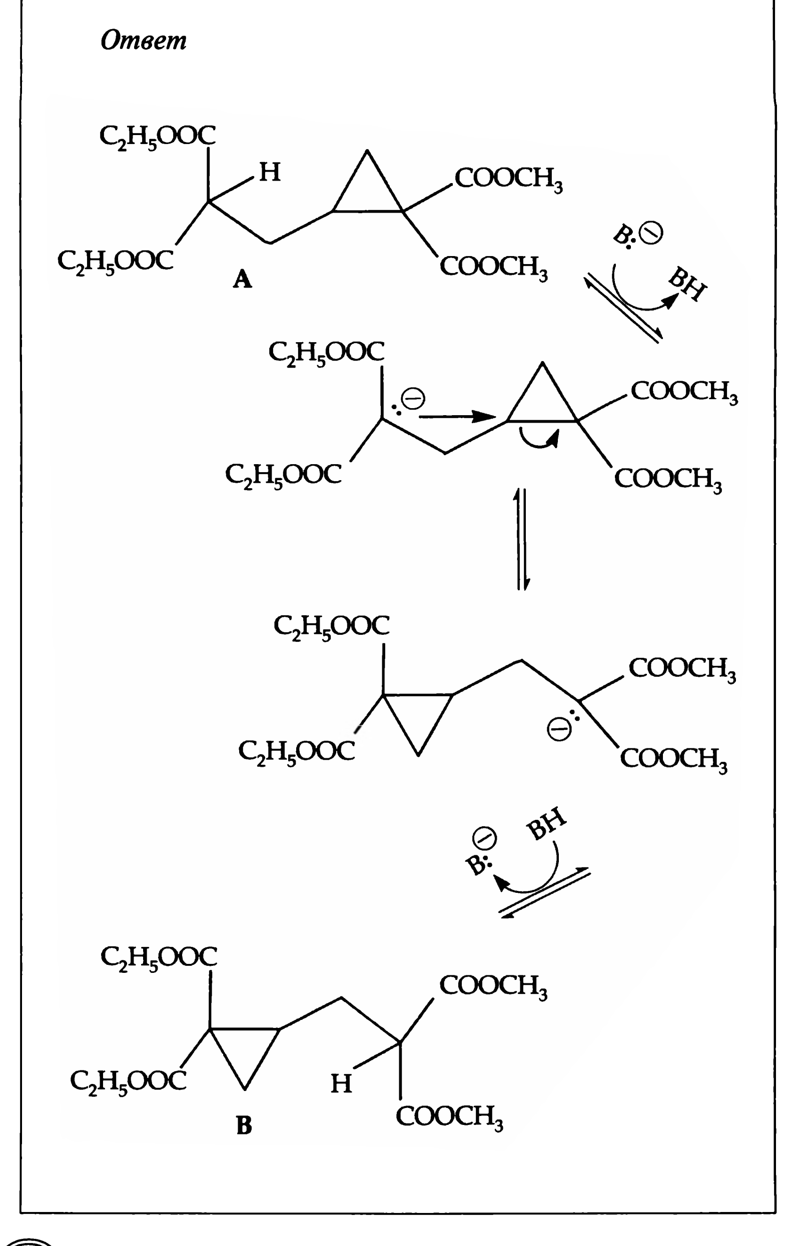
Комм.: немыслимо вообразить, что группы этила и метила отделяются омылением, так как такой процесс был бы необратимым. Это, таким образом, не смогло бы объяснить того, что функции сложного эфира были бы воссозданы и, более того, в соответствии с новым наблюдаемым распределением.

C_2H_5OOC, H, C_2H_5OOC, $COOCH_3$, $COOCH_3$ — **A**

Быстро, легко!

CH_3OOC, H, CH_3OOC, $COOC_2H_5$, $COOC_2H_5$ — **B**

Ответ


C2H5OOC
H
COOCH3
C2H5OOC
A
COOCH3
B:
BH
C2H5OOC
COOCH3
C2H5OOC
COOCH3
C2H5OOC
COOCH3
C2H5OOC
COOCH3
B:
BH
C2H5OOC
COOCH3
C2H5OOC
H
B
COOCH3



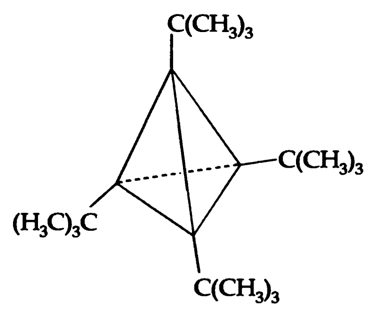
Бульвален, молекула в вечном становлении

Бульвален

Эта молекула названа так, потому что она бросается прямо перед собой, как бык (англ. Булл), полностью подвергаясь непрекращающейся перегруппировке. Она всегда идентична самой себе: в действительности она имеет выбор в продолжение перестановки так называемого окружения, между 10!/3, то есть 1 209 600 возможных форм, из которых только три представлены на вышеприведенной схеме. Каждая серия из трех примыкающих атомов углерода может в любое время представлять собой несущую конструкцию циклопропана. В виду того, что все позиции быстро переставляются, все атомы водорода эквивалентны на ЯМР.



Платонический углеводород и другие странные молекулы



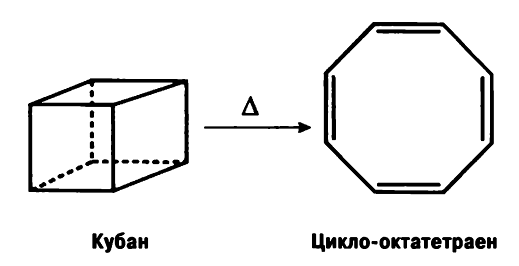
Тетра-трет-бутилтетраэдр

Химики-органики, осознающие присущий игровой аспект в химическом синтезе, который вполне похож на строительную игру Механик, все как один взялись за создание углеводородов, углеродный скелет которых соответствует обычным многогранникам, являющимися платоническими телами. Миссия выполнена в том, что касается платонических углеводородов, совместимых с четырехвалентностью углерода:

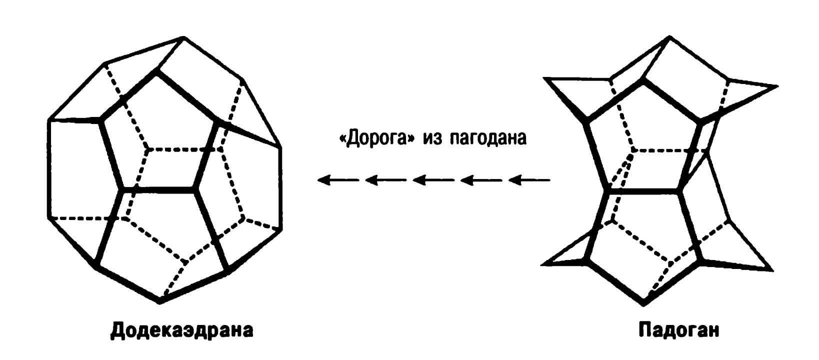
– получение тетраэдра на деле в тетра-трет-бутиловой форме из ди-третт-бутилацетилена и терт-бутилмалеикового ангидрита.

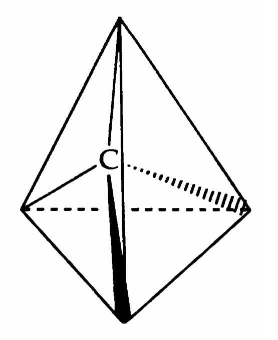
РАЗРАБОТКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕТКИ...

— получение кубана, очень мягкой молекулы, которая под действием тепла «лопается» в цикло-октатетраэн:



— получение додекаэдрана, начиная от пагодана; этот углеводород, отвечающий молекулярной формуле $C_{20}H_{20}$, разрешает не меньше 120 симметричных операций!

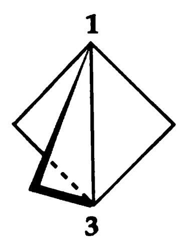




Кроме четырехвалентности углерода имеется другое неизбежное требование для этого типа атомов, по крайней мере, когда он не вовлечен в многократную связь: связи, происходящие из всех атомов углерода sp^3 должны направляться к вершинам тетраэдра.

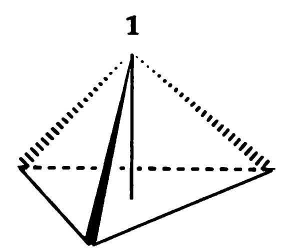
Ах, не совсем так, некоторые молекулы неудержимо насмехаются над этим требованием! Таким является [1.1.1]пропеллан, так же как один из изомеров [4.4.4.4] фенестран:

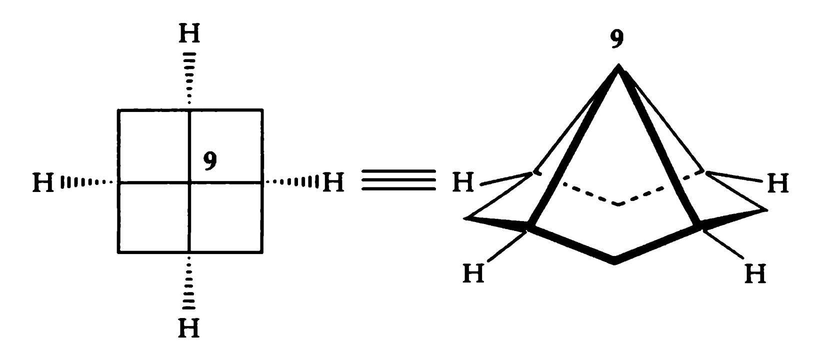




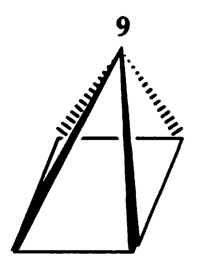
[1.1.1]Пропеллан

Атомы углерода «голова моста» С-1 (и С-3) представляют инверсированную конфигурацию из типа:

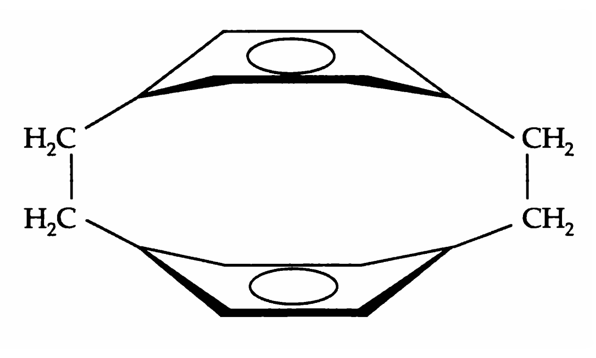




«Пирамидальный» изомер [4.4.4.4] фенестран. Центральный углерод (С-9) тоже представляет конфигурацию инверсированную, на этот раз, из типа:



Кстати, о бензольных циклах. Обычно совершенно плоские для того, чтобы позволить нахождение оптимальных орбитальных областей *p*, они также принимают иногда анормальные формы! В [2.2]парациклофане «бензолы» вынуждены сложиться, потому что диметиловые мосты колеблются, как рессоры. Это дает эффект нарушения установления орбитальных областей *p* в каждом цикле и приведет эти циклы, ввиду их близости, к реагированию между собой, что полностью меняет ультрафиолетовый спектр молекулы по отношению к обычным ситуациям.



[2.2]парациклофан

Викторина

Постройте структурные формулы изомеров, отвечающих молекулярным формулам $C_2H_4O_2$ (существует 7) и C_3H_4O (существует 10).

Ответ

$C_2H_4O_2$:

$CH_3-C(=O)-O-H$

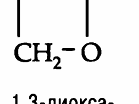
Уксусная кислота

$H-C(=O)-O-CH_3$

Метилметаноат (формиат)

$HOCH_2-C(=O)H$

2-гидроксоацетальдегид



1,3-диокса-циклобутан

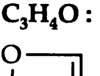
1,2-диокса-циклобутан

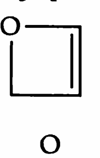
$HO-CH=CH-OH$

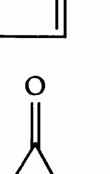
Этиленн-1,2-диол

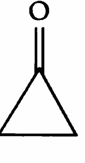
Оксациклопропанол

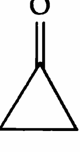
C_3H_4O:

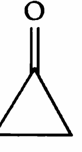


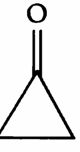


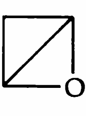


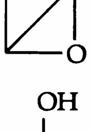


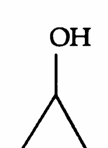


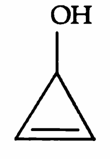


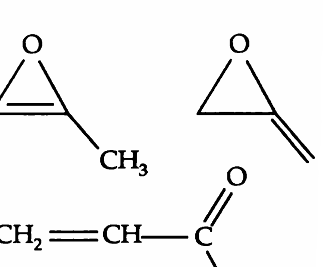












$CH_2=CH-C(=O)H$

$HC\equiv C-CH_2OH$

$CH_3-C\equiv C-OH$

$HC\equiv C-O-CH_3$

Родственные связи между некоторыми молекулами

Два химических вещества являются изомерами, когда, обладая одинаковой молекулярной формулой, они не представляют одинаковых соединений между атомами. Таким образом, две молекулы могут различаться расположением одинаковой функциональной группы (пример: два спирта, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$, пропан-1-ол и $CH_3{-}CHOH{-}CH_3$, пропан-2-ол), природой самой функции (пример: $CH_3{-}CH_2OH$, этиловый спирт и $CH_3{-}O{-}CH_3$, оксид диметила, эфир), строением углеродного скелета (пример $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$, пентан, парафин и $CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$, 2-метилбутан или изопентан, другой парафин).

Но пространство может ввести новые различия между двумя молекулами, даже если они состоят из одинаковых атомов и располагаются в соответствии с одинаковым соединением. Лебел и Ванхофф затронули, в общем, гениальную концепцию тетраэдрического расположения валентностей углерода sp^3. Но по-видимому, все-таки Бутлеров первым в 1982 году сформулировал эту гипотезу, в эпоху открытия молекулярной асимметрии Пастером, настоящим пионером стереохимии. Действительно, когда атом углерода является носителем четырех разных элементов, зеркальное изображение (то есть, в зеркале) рассматриваемой молекулы не совпадает с оригиналом: говорят, что речь идет о ***хиральном*** веществе, которое представляется в форме двух ***антиподов***, к тому же оснащенных ***оптической активностью***.

Наиболее часто во время химического синтеза эти стереоизомеры представляются в форме эквимолекулярных смесей, которые называют ***рацематами*** (оптически неактивные из-за статической компенсации), смеси которых могут быть ***раздвоенными***, то есть, возможно изолировать антиподы в чистом состоянии. Первой одноуглеродной хиральной молекулой, таким образом, выделенной в форме двух антиподов была молекула хлоройодометаносульфоновой кислоты:

SO_3H — C — Cl, H, I | SO_3H — C — H, Cl, I

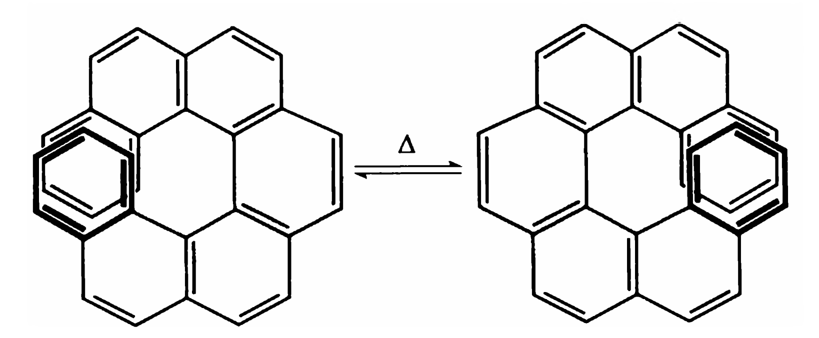
Антиподы хлоройодометаносульфоновой кислоты



Другой пример хиральности — более странный — 3-метил-5-бромоадамантанокарбоксиловой кислоты, которая представлена ниже:

Антиподы **3-метил-5-бромоадамантанокарбоксиловой кислоты**

Гептагелицен представляет собой другой достаточно необычный случай: это хиральная молекула, состоящая из бензольных сжимаемых в кольцо циклов, принимающих обычную геликоидальную форму, в которой два концевых бензола представлены лицом к лицу. Вкратце, это есть сорт антиподной пружины. Странный факт: эти два антипода взаимно преобразуются тепловым образом!



Тепловое взаимное преобразование антиподов гептагелицена

Это преобразование является необычайно удивительным, принимая во внимание, что для того чтобы изменить направление своего закручивания, молекула должна заставить различные бензольные циклы временно принять необычные конфигурации.

Не только углерод может быть затронутым феноменом хиральности. Азот, например, тоже со своей свободной электронной парой в качестве четвертого элемента. Но, в общем, вышеупомянутый азот способен при обычной температуре инверсировать свою электронную пару 20 миллиардов раз в секунду!

Пирамидальная инверсия

Не возможно, таким образом, изолировать антиподы. База Трогера представляет собой классическое исключение из этого феномена инверсии: упомянутая пирамидальная инверсия здесь невозможна, потому что атомы азота вставлены в твердую оправу в таком виде, что смесь рацематов могла быть разделена.

Антиподы **Базы Трогера**

Ералаш

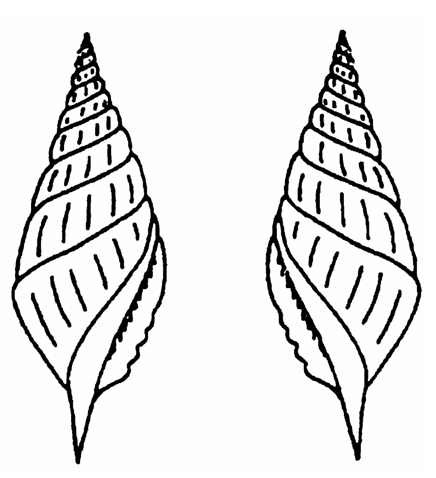
Сера является другим примером атома, могущего дать место хиральности. Химики-фармацевты недавно получили новый класс медикаментов, позволяющих лечить гастродуаденальную язву: ингибиторы протонного насоса (ИПН). Эти молекулы — на основе омепразола — подавляют необратимым образом ферметативный насос, который секретирует соляную кислоту (HCl) в желудок. Омепразол представляется в виде смеси рацематов двух антиподов на уровне серы.



Омепразол

Совсем недавно один из двух антиподов – эзомепразол – был выставлен на рынок, так как он показал лучший фармацевтический профиль.

Комм.: разные модели повседневной жизни были предложены для того, чтобы проиллюстрировать понятие стереоизомерии. Случай винтообразной ракушки анектодичен: эта раковина существует исключительно в форме слева направо, то есть кручение делается по движению часовой стрелки (жизнь высказывается за хиральность, как это хорошо отметил Пастер). Иногда в Бенгальском заливе находят редчайшие неправильные закрученные раковины: они стали объектами настоящего культа, так как легенда гласит, что Бог Вишну нашел священные книги на дне моря в неправильной винтообразной раковине Турбинелла пирум.



Винтообразная раковина, закрученная слева направо | **Неправильная винтообразная раковина (редкость)**

Викторина

1. Вы имеете в распоряжении два яблока, которые, разумеется, двойственны. Вас просят их разрезать на две части для получения двух пар наполовину антиподных. Этот тур называется «королевская нарезка».

Ответ

Объяснительный текст находится ниже.

Королевская нарезка

Яблоко 1, двойник

Яблоко 2, двойник

Две одинаковые половины, двойники

Две одинаковые половины, двойники

Зеркало

Зеркало

Первая пара антиподов

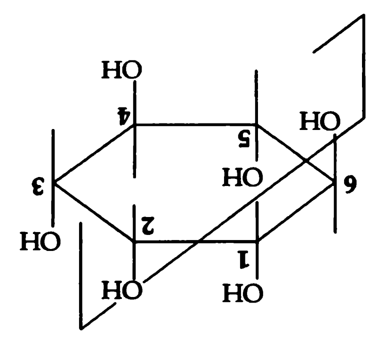
Вторая пара антиподов

Режем первое яблоко, надрезая его перпендикулярно, начиная сверху и снизу, в перпендикулярных областях. Затем режем это яблоко в экваториальной плоскости по непримыкающим четвертям в 90° так чтобы освободить две половины. Естественно, получаем две половины яблока совершенно идентичные, вкратце совпадающие и, не смотря на это, хиральные. Если тут же выполним ту же операцию на другом яблоке, изменяя направление экваториальной резки, снова получаем две половины второго яблока: как всегда идентичные, но зеркальные отображения (антиподы) двух других половин от первого яблока.

2. Является ли цис-1,2,3,5-транс-4,6-гексагидроксихлоргексан оптически активным?

Ответ

Объяснительный текст находится ниже.



Эта молекула имеет плоскость симметрии, которая ее «делит» на две части, являющиеся зеркальными отображениями. Такая молекула названа «мезо» (речь идет о мезо-инозитол), оптически не активна из-за внутренней компенсации.

ГЛАВА 9

ВИКТОРИНЫ, ФОКУСЫ И СТРАННОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ КОННОТАЦИИ

Игры в вопросах и ответах

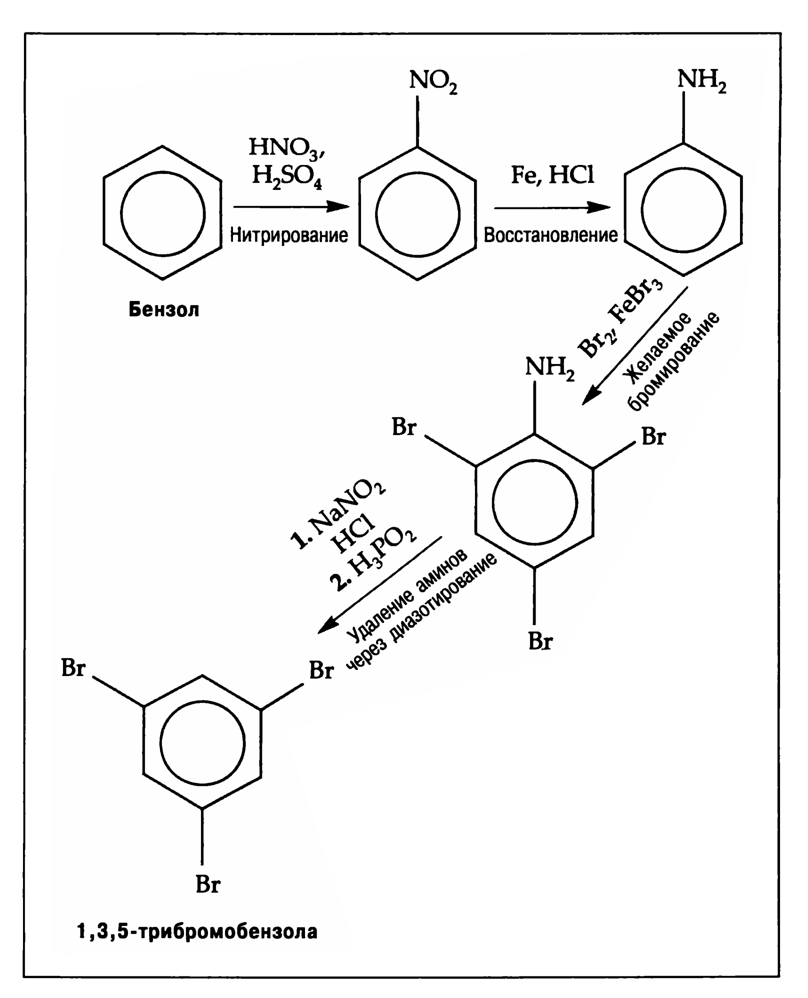
Нет ничего, кроме викторин, для того, чтобы стимулировать интерес слушателей лицом к лицу перед наукой, такой как химия. Эти игры в вопросах и ответах охватывают наиболее разнообразные сюжеты этой науки, включая в них идентификацию органических молекул посредством спектроскопии. Вот два примера, имеющих отношение к правилам ориентации электрофильных замен на ядре бензола.

Викторина

1. Предложить метод синтеза 1,3,5-трибромобензола из бензола.

Ответ

Нельзя бромировать непосредственно цикл бензола, потому что первый введенный атом брома может ориентировать другие в *орто* и *пара*. Вот элегантное решение проблемы:


NO_2
NH_2
HNO_3,
H_2SO_4
Нитрование
Fe, HCl
Восстановление
Бензол
Br_2, $FeBr_3$
Желаемое
бромирование
NH_2
Br
Br
1. $NaNO_2$
HCl
2. H_3PO_2
Удаление аминов
через диазотирование
Br
Br
Br
Br
Br
1,3,5-трибромобензола

2. Как преобразовать бензойную кислоту (C_6H_5-COOH) в метанитротолуол [m-$CH_3-C_6H_4-NO_2$]?

Ответ

Бензойную кислоту

COOH → (HNO_3, H_2SO_4; Нитрирование) → COOH, NO_2 → (1. $SOCl_2$ 2. NH_3) → $CONH_2$, NO_2 → (Деградация Хофмана) → NH_2, NO_2 → (1. $NaNO_2$, HCl 2. H_3PO_2; Удаление аминов через диазотирование) → NO_2 → (CH_3Cl, $AlCl_3$; Алкилирование Фриделя-Крафта) → CH_3, NO_2

m-Нитротолуен

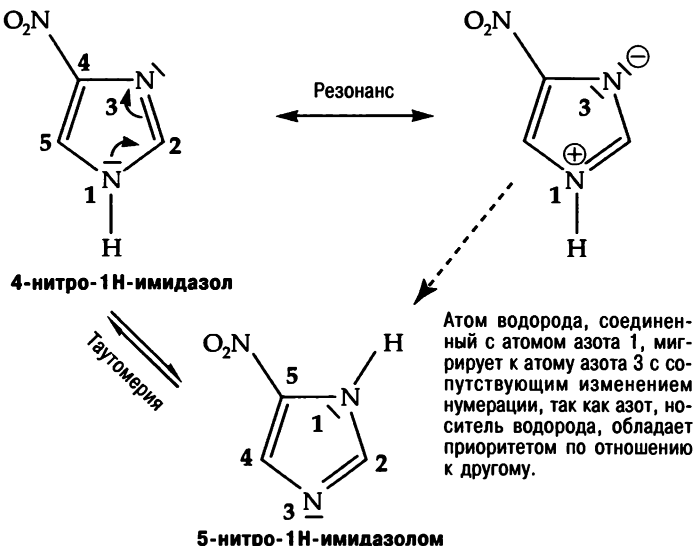


Ужасающая номенклатура

Элемент имидазола, расположенный на атоме углерода 4, также расположен и на атоме углерода 5 без изменения позиции!

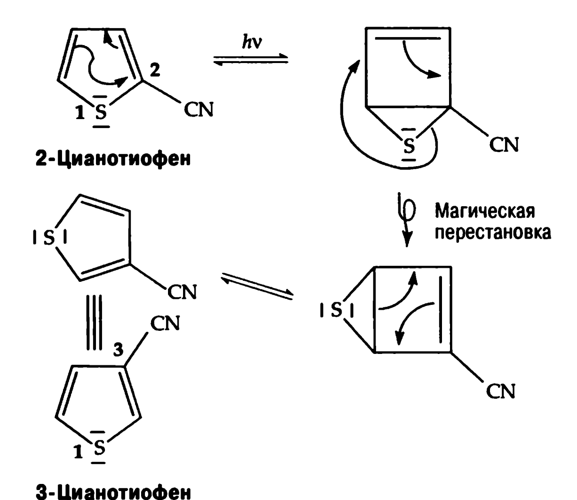
Объяснить, почему 4-нитро-1*H*-имидазол является также 5-нитро-1*H*-имидазолом, откуда его название 4(5)-нитро-1*H*-имидазол.

Объяснение



Равновесие типа *таутомер* наступает вследствие перехода электронной пары и передачи атома водорода от одного атома азота к другому. Элемент остается на самом деле в той же самой позиции, а его порядковый номер меняется ввиду того, что нумерация должна всегда начинаться с атома азота, содержащего водород (1*H*-имидазол). Это ведет, в качестве неизбежного следствия, к тому, что когда атом водорода, несомый атомом азота, кроме того, замещается каким-то элементом, например, группой метила, исчезает возможность таутомерии, и реально получаем два изомера, в данном случае *N*-метил-4-нитро-1*H*-имидазол и *N*-метил-5-нитро-1*H*-имидазол.

Еще сильнее!



Вот другой случай, где, вследствие излучения составляющая гетероцикла снова остается на своем месте, где на этот раз сам гетероатом (здесь сера) реализует внутреннее перемещение магической перестановкой. Результатом является то, что 2-цианотиофен становится 3-цианотиофеном, без чего цианогруппа не была бы отделена, для того чтобы изменить свое место внедрения.

Понятие резонанса

Некоторые молекулы описываются не одной единственной структурой Леви, а многими. Говорят, что они являются гибридами резонанса этой структуры, которую называют «мезомер». Таким образом, полипоровая кислота,

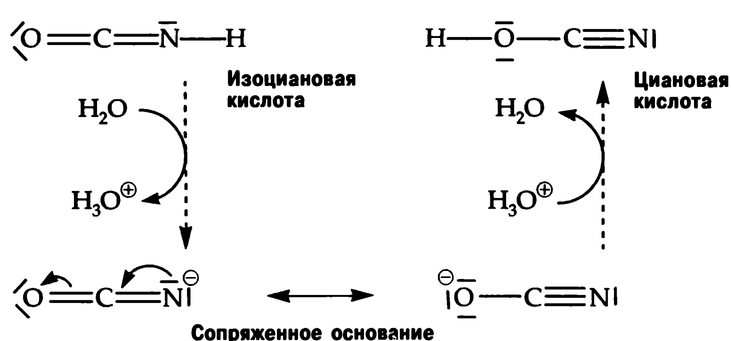
выделенная из гриба Полипорус рутиланс (трутовик), является очень странной молекулой! Когда эта кислота уступает свои два протона ($H^{\oplus}$), полученный дианон представляет четыре атома кислорода, которые теперь неразличимы:

Резонанс

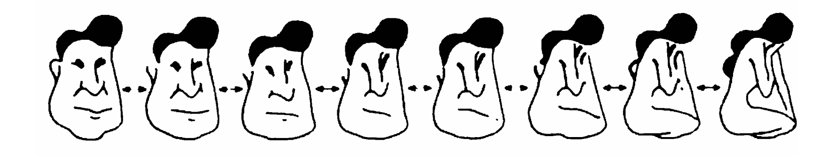
Эти две предельные структуры эквивалентны, что означает, что два отрицательных заряда, названные плавающими, симметрично распределяются между четырьмя атомами кислорода, несущими каждый заряд −0,5, и, таким образом, обеспечивающие их идентичность.

Многочисленные молекулы описываются структурами Леви, которые не являются эквивалентными. Это то, что объясняет, почему водный раствор изоциановой кислоты HNCO, всегда содержит циановую кислоту HOCN.

Сопряженное основание, реальная структура которого единственная, является гибридом двух неэквивалентных структур, точно как если бы сказали, что носорог — это гибрид резонанса между единорогом и драконом. Были придуманы и другие аналоги, для того, чтобы лучше понять эту концепцию.



Часто случается, что какая-то молекула была описана целой серией структур Леви, которые на листе бумаги сменяют одна другую. Последовательность рисунков, которые представлены ниже, придуманных Джеральдом Фишером, являются красивой наглядной метафорой этой концепции. Она превосходит любые комментарии.



Странные основания!

Согласно Аррениусу, основание является молекулой, которая, в воде освобождает гидроксид ионы $OH^{\ominus}$ (пример: NaOH). Это определение, ограниченное водными растворителями, является, кроме того, неполным, так как оно не позволяет удостоверить основный характер веществ, не содержащих группу OH, отщепляемую в форме гидроокиси. Такими являются алкалоиды, как, например, морфин, папаверин или кодеин. Бронстед предложил определять основание как вещество, способное принимать протон ($H^{\oplus}$), имеющий источником классифицированный партнер кислоты, особенно воду. Упомянутое основание, принявшее протон, становится «сопряженной кислотой», в то время как партнер (кислота), принимающий участие в обмене становится «сопряженным основанием» ($OH^{\ominus}$ в случае воды).

Вот достаточно исключительный пример основания: речь идет об одной молекуле, которая в тысячу раз более основная, чем обычный ароматический амин, таковым является анилин ($C_6H_5{-}NH_2$):

«Губка с протоном» **Сопряженная кислота**

N,N,N’,N’-тетраметилнафталин-1,8-диамин

Выпущенная в продажу Алдришом под именем «губка для протонов» (Протон-Губка®), эта молекула действительно основная по причине пространственных размеров; свободные электронные пары на каждом атоме азота не могут взаимодействовать с циклом нафталина, потому что они отталкиваются. После протонного захвата получаем сопряженную кислоту, которая, наоборот, является частично стабилизированной посредством водородного моста, связывающего два атома азота.

Викторина

Молекула, приведенная ниже, проявляет основные свойства сверх нормы.

Очень любопытно получение протонов (гидронов) осуществляется на группу гидроксила (который, очевидно, не нужно путать с группой гидроокиси из NaOH!). Почему именно группа гидроксила принимает протон, а не атом азота?

Ароматическая структура

Ответ

Необыкновенный циклогексан

Какая родственная связь существует между тремя следующими молекулами? Являются ли эти молекулы идентичными или антиподами, или же диастерео-изомерами (то есть, стерео-изомерами, которые не являются зеркальными отображениями, как например, изомер *цис* по отношению к *транс*?

I CH_3 C_2H_5

II CH_3 C_2H_5

III C_2H_5 CH_3

Решение

CH_3 C_2H_5 I

Профиль плоского зеркала

CH_3 C_2H_5 II

Эти три молекулы являются производными цис-1,2-диалкильного циклогексана в конфигурации «кресло» с самым объемным радикалом (этил) в экваториальной позиции и с другим (метил) в осевой позиции. Будучи все три изомерами *цис*, они не являются диастерео-изомерами. С другой стороны, очень легко видеть, что I и II являются несовпадающими зеркальными отображениями, то есть антиподами.

Кстати о формуле III: может показаться, что она является одновременно антиподом I и антиподом II, что невозможно! Вот «сеанс магии»:

а) Если вращаем структуру III на 180° вокруг обозначенной оси, получаем структуру II:

180 °

C_2H_5 CH_3 III дает CH_3 C_2H_5 II

б) С другой стороны, если повернем страницу этой книги на 180° в ее плоскости так, чтобы низ становится верхом и наоборот, констатируем, перерисовывая структуру III инверсированную таким образом, что она не что иное, как структура I!

верх

C_2H_5

низ

CH_3 III

дает

CH_3

низ в верху

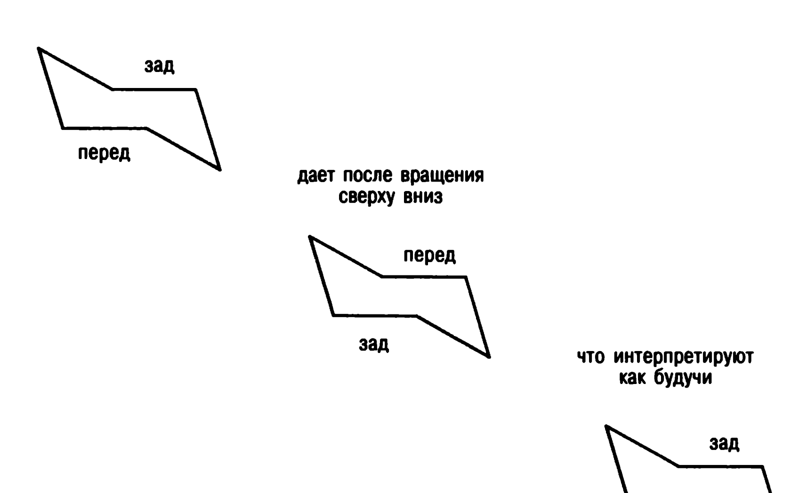
C_2H_5

верх в низу

I

Объяснение

Этот парадокс является результатом оптической иллюзии в том, что касается представления конфигурации «кресло» циклогексана. Верхняя горизонтальная линия цикла, видимо, находится сзади. Действие поворота страницы сверху вниз — иначе инверсия низа/верха элементов — приводит верхнюю горизонтальную линию цикла в нижнюю позицию, что дает иллюзию, будто она спереди. Вышеупомянутое вращение в плоскости страницы приводит, таким образом, к ошибочной интерпретации полученной структуры. Структура III с этих пор является идентичной не структуре I, а, конечно, структуре II.

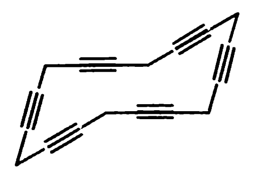




Комм.: по-прежнему, по поводу циклогексана должно себе напомнить, что если конструируем, например, модель внутреннего устройства молекулы (Дрейдинг и другие) транс-1,4-диметилциклогексана в конфигурации «кресло», приходим к забавной следующей констатации: помещая (как необходимо, для того чтобы получить наиболее стабильную конфигурацию) метильные радикалы экваториальные в экваториальные, очень легко их представить в виде образа корабля, внутри промежуточного цикла, вследствие поворотов в осевых позициях.

Ералаш

По поводу моделей внутреннего устройства интересно отметить, что существуют [*x*]-перициклины, то есть циклические алкины, в которых меняются местами *x* единиц типа этин (−C≡C−) и *x* групп метилена ($-CH_2-$), допускающие, таким образом, тройные связи на каждой стороне цикла. Вот почему [6]-перициклин обычно называют «лопнувший циклогексан»!



[6]-перициклин
в конфигурации «кресло»

Абсолютная конфигурация углерода

Система понятия абсолютных конфигураций (от Кана, Ингольда и Прелога) с помощью стереомастеров описания *R*, *S* несколько раз критиковалось. Вот две ситуации, по крайней мере, абсурдные, в которых понятия *R*, *S* кажутся противоречащими реальным фактам.

1. Давайте возьмем, к примеру, следующую реакцию *нуклеофильного замещения*:

$$H{-}\overset{\ominus}{O}| \dashrightarrow C(Cl)(H)(CH_3){-}Br \xrightarrow{S_N2} HO{-}C(Cl)(H)(CH_3) + |Br|^{\ominus}$$

Нуклеофил



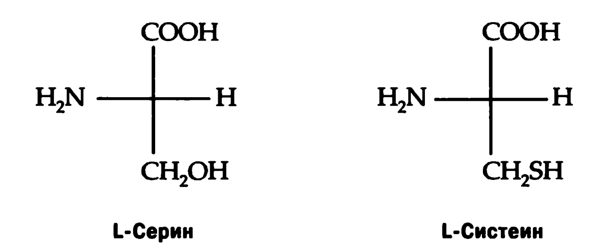
Установить абсолютную конфигурацию стерео-центра в первоначальном веществе и в полученном продукте.

Решение

Абсолютная конфигурация хирального углерода есть *S* в первоначальном веществе (последовательность Br-Cl-C, здесь представляющаяся в направлении движения против часовой стрелки). Она всегда *S* в продукте замещения (последовательность Cl-O-C, здесь еще представляющаяся в направлении движения против часовой стрелки), тогда как этот механизм привлекает инверсию конфигурации, так называемую ***инверсию Валдена (Вальденовскую перегруппировку)***!

Комм.: различные модели были придуманы для того, чтобы раскрыть механизм инверсии Валдена, иногда называемой «переворачивание зонта».

2. Проекция Фишера является стандартизированным методом представления атомов тетраэдрического углерода и их элементов в двух измерениях. Каждый атом хирального углерода находится в точке пересечения креста, горизонтальные линии которого представляют связи, направленные к читателю, тогда как вертикальные линии являются связями, которые указывают в обратную сторону. Сверх того, углеродная цепь располагается по вертикальной линии, функциональная наиболее окисленная группа сориентирована на север. Проекция Фишера является, таким образом, видом сверху фиктивно застывшего прообраза в своей полностью исчезнувшей конфигурации. В случае α-аминокислот говорят о принадлежности к серии L(D), когда аминогруппа (NH_2) соединена с атомом углерода 2 с левой (правой) стороны. Вот, в отображении Фишера, две аминокислоты L, в которых, как это видно, разные функциональные группы одинаково ориентированы в пространстве:





Установить абсолютную конфигурацию стереоцентра каждой из этих двух аминокислот.

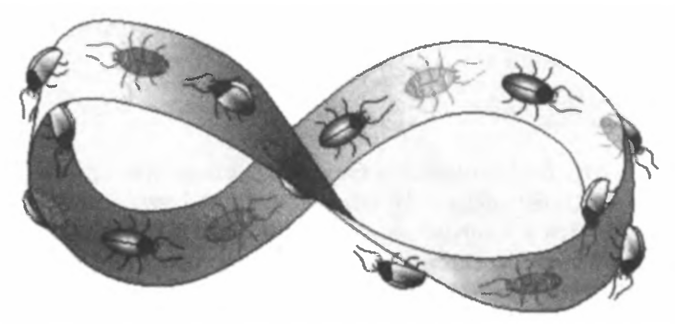
Решение

Стереоцентр L-Серина характеризуется стереомастером описания *S* (последовательность Н-Углерод из СООН-углерод из CH_2OH представляется в направлении движения часовой стрелки, но Н направлен вперед!). Напротив, стереомастер описания L-Систеина есть *R* (последовательность N-Углерод из CH_2SH-углерод из СООН проходит в направлении движения против часовой стрелки, но Н направлен вперед!). Этот результат парадоксальный и досадный, поскольку в реальности оба стереоцентра представляют свои однородные элементы в одинаковой пространственной ориентации (серия L)!

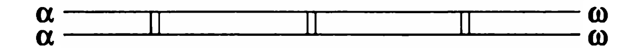
Комм.: желая проиллюстрировать важность абсолютной конфигурации на активность, например, в фармакологии — какого-то вещества, классически разовьем концепцию ключ-замок, которая отлично применяется к понятию взаимодействия активного компонента со своим приемником. Эксперимент, очень легкий для реализации, с целью ощутить разницу в органолептических свойствах антиподов R и S, состоит в том, чтобы заставить почувствовать соответственно (R) — карвон и (S) — карвон. Стереоизомер R издает запах тмина, в то время как его антипод S пахнет зеленой мятой. Другой увлекательный сюжет, позволяющий иллюстрировать концепцию ключ-замок, это феромон.

Молекулярные листы Мебиуса

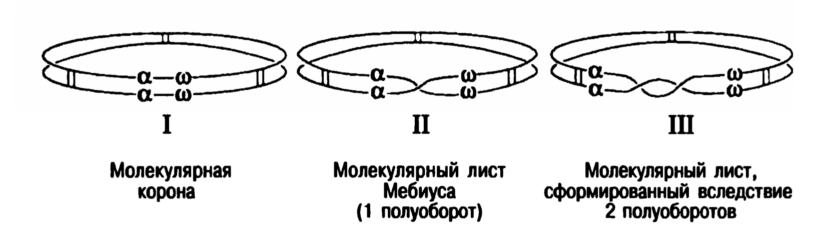
Огюст Мебиус — немецкий математик, который изобрел поверхность с одной единственной стороной и одним единственным краем, которую называли листом Мебиуса. Для того, чтобы понять то, о чем идет речь, необходимо просто вырезать полоску бумаги размером, приблизительно 30 × 2 см и сделать из нее «корону», соединяя два конца бумажным клеем после выполнения полуоборота относительно длинной оси этой полоски. Оставляя карандашом след, начинающийся из любого места на листе Мебиуса, констатируем, что возвращаемся в точку отправления, никогда не отрывая карандаш, и что «обе» поверхности отмечены.



В химии тоже возможно придумать лист Мебиуса. Давайте возьмем молекулу в форме лестницы:



она содержит две цепочки из 30 атомов (полиэтилен-окси), связанных тремя двойными связями углерод-углерод, и концы которых – *α* и ω – проявляют свойства, позволяющие реализовать двойное макро зацикливание. В следствие такого процесса зацикливания констатируем, что получаем, главным образом, три следующих вещества:



I — Молекулярная корона

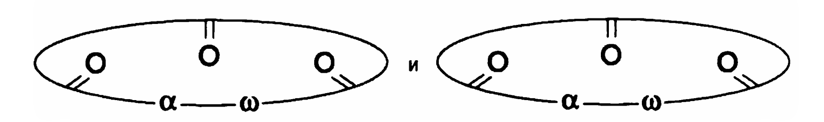
II — Молекулярный лист Мебиуса (1 полуоборот)

III — Молекулярный лист, сформированный вследствие 2 полуоборотов

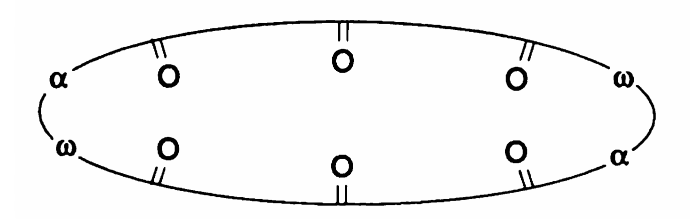
Какой будет результат *озонолиза* (разрыв двойных связей углнрод-углерод озоном O_3 следующее за восстановлением, что трансформирует C=C в C=O и O=C), осуществляемого на веществах I, II и III?

Решение

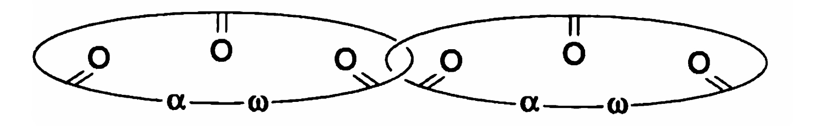
– Озонолиз I даст, очень логично, два разделенных друг от друга моноцикла:



– Озонолиз II даст рождение одного единственного цикла, диаметр которого будет удвоенным диаметром молекулярного листа Мебиуса, поскольку он должен содержать все его атомы (необходимо попробовать с листом Мебиуса из бумаги):



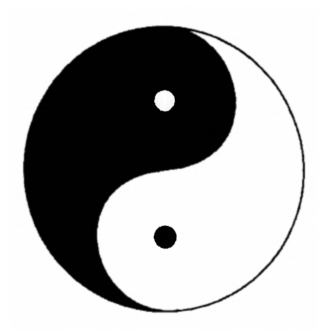
– Озонолиз III даст место формированию [2]-катенану, то есть двум циклическим молекулам, освобожденным одна от другой так, чтобы сформировать две ячейки одной цепи, что информируется цифрой 2, появляющейся в квадратных скобках перед словом катенан (необходимо попробовать с листом Мебиуса из бумаги с двумя полуоборотами):



– Также возможно синтезировать [2]-катенан без обращения к классической технике «нанизывания» линейной цепочки в цикл, цепочка которого затем зацикливается.

Дао химии

Космогонический символ тайцзы, который появляется на флаге Южной Кореи, представляет в даосизме крайнее единство, чтобы знать фундаментальную концепцию существования противоположностей.



Логотип состоит из круга, разделенного двумя каплями в форме слезинок, расположенных во взаимно дополняющей манере: одна – белая (Ян, положительная, активная, мужская) и другая – черная (Инь, отрицательная, пассивная, женская). Ансамбль затрагивает противоположные силы, которые дополняют друг друга в целом в гармоничной манере. Это не без причины Нильс Бор, который ввел понятие взаимного дополнения для того, чтобы выразить двойственную природу электрона, одновременно корпускулярную и волновую, выбрал мотив тайцзы в качестве герба с надписью «Contraria sunt complementa». Объяснение состоит в том, что можно предположить применение символа тайцзы в химии: **1.** строение атомов; **2.** образование ионных соединений, таких как $Na^{\oplus}Cl^{\ominus}$; **3.** периодическая таблица химических элементов; **4.** определение кислоты или основания по Бронстед-Лоури; **5.** окислительно-восстановительные реакции; **6.** реакции нуклеофильного замещения типа S_N2 и **7.** определение слабой кислоты сильным основанием.

Решение

1. Все нейтральные атомы содержат в ядре столько положительных протонов, сколько вокруг ядра вращается отрицательных электронов.
2. Кристаллическая сетка формируется так, чтобы гарантировать сосуществование противоположно заряженных ионов. Каждому иону $Na^{\oplus}$ соответствует ион $Cl^{\ominus}$. Сверх того, во время формирования NaCl атом натрия теряет один электрон, становясь $Na^{\oplus}$, этот электрон «гармонично» перехватывается атомом хлора для того, чтобы стать $Cl^{\ominus}$. Взаимное дополнение этого трансфера электрона позволяет каждому атому стать ионом, снабженным электронной структурой, аналогичной (изоэлектронной) структуре инертного газа.



3. Достаточно, например, подумать о присутствии металлов и неметаллов, расположенных бок о бок в этой таблице. С другой стороны, оксид некоторого металла порождает в присутствии воды основание, в то время как оксид неметалла порождает в тех же условиях кислоту.
4. В соответствие с Бронстедом-Лоури, кислота уступает протон ($H^{\oplus}$) акцептору, который называется основанием, и наоборот: основание перехватывает протон ($H^{\oplus}$), который поставляет кислоту.
5. Окисление проводит к потере электронов, тогда как восстановление характеризуется принятием электронов. Окислительно-восстановительная реакция состоит из трансферта электронов от восстановителя к окислителю, точно так же, как и в кислотно-основных реакциях, установленных в передаче протона (s) от кислоты к основанию.
6. В реакции типа S_N2, общее количество молекул с углеродом остается неизменным [это условие, называемое «баланс материи»], но по мере того, как реакция развивается, концентрация молекул вещества уменьшается в пользу концентрации молекул продукта, конфигурация которого инвертирована.
7. Также во время титрования слабой кислоты, такой как CH_3CO-OH, сильным основанием, таким как NaOH, общее количество единиц «CH_3COOH» остается одним и тем же [условие «баланс материи»], но по мере того, как титрование развивается, количество молекул CH_3COOH уменьшается к выгоде сопутствующего увеличения их соответствующих солей, в данном случае $CH_3COOHNa$. Таким образом, для примера, если прогрессивно добавляем NaOH в 1 моль CH_3COOH, придем к ситуации именно такой, как 0,4 моля $CH_3COOHNa$/0,6 моля CH_3COOH; 0,5 моля CH_3COONa/0,5 моля CH_3COOH (*полу эквивалент*); 0,6 моля CH_3COONa/0,4 моля CH_3COOH; что выразится в формуле называемой Гендерсона-Хасселбалха [$pH = pK_a + \log M_s/M_a$ (здесь $pK_a = 4{,}74$)], равными значениями pH, соответственно 4,56, 4,74 и 4,92: это явление «тампона».

Шерлок Холмс, Эркюль Пуаро и другие

Различным полицейским загадкам, ключ к которым состоит в химических предположениях, были подвергнуты проницательность героев сэра Артура Конан Дойля, Агаты Кристи, а также агента 007 Джеймса Бонда. Расследования полностью пунктуальные делают

честь лейтенанту Коломбо, тоже появившемуся из литературы... Но, к счастью, технология значительно продвинулась вперед! Вот несколько других примеров.

Бутылки, которые потеряли свои этикетки

На складе химических продуктов нашли три бутылки, этикетки которых упали. На них можно прочитать соответственно: 1,2-Дихлорбензол, 1,3-Дихлорбензол, 1,4-Дихлорбензол. Возможно замещением электрофилов, присоединить сверхштатный хлор на каждый из этих изомеров. Констатируем, что содержимое первой бутылки дает место формированию трех разных трихлорированных производных, что содержимое второй бутылки порождает только одну, а третья дает две. Восстановить для каждой бутылки подходящую ей этикетку.

Решение

— 1,2-дихлорбензол дает место образованию двум трихлорбензолам. Этикетка «1,2-Дихлорбензол» должна, таким образом, быть приклеена на третью бутылку:

1,3-дихлорбензол дает три трихлорбензола. Этикетка «1,3-Дихлорбензол», таким образом, соответствует первой бутылке:

— что касается 1,4-дихлорбензола, он дает место, по причине своей совершенной симметрии, формированию только одной единственной трихлорированной производной. Таким образом, этикетка «1,4-Дихлорбензол» должна быть размещена на второй бутылке:

Комм.: в этом же списке задача девяти бутылок является головоломкой, предназначенной для лучшего понимания качественной аналитической химии.

Установление первичной структуры полипептида, замещенного при интоксикации

Для того, чтобы выяснить первичную структуру, то есть последовательность аминокислот какого-то полипептида, выполняем следующие операции:

1. Подвергаем полному гидролизу этот самый полипептид, погружая его в течение 24 часов в HCl 6 M; конструктивные аминокислоты затем отделяются посредством хроматографии, после идентифицируются посредством реакции с *нин-*

гидрином с целью установить их относительные пропорции. Констатируем в настоящем случае, что неизвестный полипептид, изолированный от яда гремучей змеи, содержит 10% L-аланина (Ala), 20% L-аргинина (Arg), 20% L-глицина (Gly), 10% L-лесина (Leu), 10% L-лизина (Lys), 20% L-метионина (Met), так же как 10% L-серина (Ser). Таким образом, молекулярная формула:

$$(Ala, Arg_2, Gly_2, Leu, Lys, Met_2, Ser)_n$$

2. Определим молекулярную молярную массу полипептида: здесь 1110 г/моль, что соответствует $n = 1$ в молекулярной формуле представленной выше, которая становится:

$$Ala, Arg_2, Gly_2, Leu, Lys, Met_2, Ser$$

Итак, речь идет о декапептиде (теоретическая молекулярная молярная масса 1106,5 г\моль).

3. Идентифицируем N-конечную аминокислоту декапептида, «отмечая» его, например, посредством *реактива Сангера* (1-фтор-2,4-динитробензол); явствует, что N-концевая аминокислота – это серин (Ser).
4. Идентифицируем C-конечную аминокислоту декапептида, выборочно освобождая последнюю под действием *карбоксипептидазы*: C-конечной аминокислотой здесь оказывается глицин (Gly).
5. Фрагментируем, наконец, полипептид на более мелкие пептиды, последовательность которых в аминокислотах определеяется *методом Эдмана*. Эта фрагментация всегда реализуется двумя разными реактивами:

а) *трипсин*, который катализирует исключительно гидролиз пептидных связей, из которых группа карбонила поставляется аргинином (Arg) или лизином (Lys). Получаем, таким образом, здесь, в первоначальном декапептиде, следующие фрагменты:

Ser-Ala-Arg, Gly-Gly, Arg-Leu-Met, Met-Lys

б) *бромистый циан*, который расщепляет пептидные связи, из которых группа карбонила поставляется метионином (Met). На этот раз получаем в первоначальном декапептиде следующие фрагменты:

Ser-Ala-Arg-Met, Met-Arg-Leu, Gly-Gly-Lys

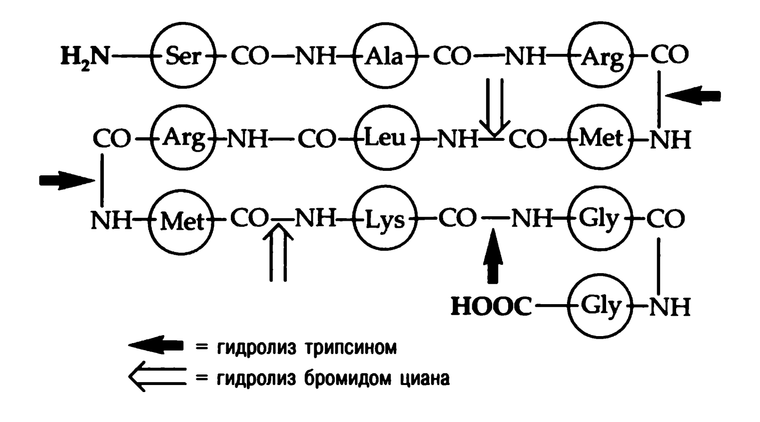


Складывая все эти результаты, восстановим пазл, короче, определим первоначальную (последовательную) структуру анализируемого полипептида. Обосновать результат.

Решение

(H_2N)-Ser-Ala-Arg-Met-Leu-Arg-Met-Lys-Gly-Gly-(COOH)

Потому, что:



***Комм.:** в прошлом веке Эмиль Фишер в умелом детективе принял вызов установить относительные конфигурации альдозы и, в частности, выяснить структуру D-глюкозы. Для того, чтобы это сделать, он комбинировал манипуляции синтеза с логической интерпретацией их результатов, особенно в том, что касается оптической активности полученных соединений. За эти работы («Доказательства Фишера») он получил Нобелевскую премию в 1902 году.*

ГЛАВА 10

ХИМИЧЕСКОЕ МЯСНОЕ РАГУ

Серендипиты

Это любопытное слово было придумано в 1754 году по мотивам заголовка сказки о персидской фее «Три принцессы Серендипа» Хорасом Валполем; в этом фантастическом рассказе три принцессы Серендипа (древнее название Цейлона, ныне Шри-Ланка), наделенные большой проницательностью, не прекращают случайно делать счастливые открытия, то есть, без специального их поиска. Примеры «серандипит» не испытывают нехватки, особенно в химии. Вот некоторые из них:

– **получение мочевины**, натуральной органической молекулы из неорганических ингредиентов Вехлером в 1828 году. Этот блистательный химик исследовал получение цианата аммония NH_4OCN, проводя реакцию цианата калия KOCN с сульфатом аммония $(NH_4)_2SO_4$. Действительно, цианат аммония NH_4OCN образуется первое время при двойном распаде. Но эти ионы аммония и цианата не останавливаются на этом: они взаимно гидролизируются соответственно в аммиак NH_3 и в циановую кислоту HOCN, которая, как мы знаем (см. с. 124–125), может изомеризоваться в изоциановую кислоту HNCO, которая тогда немедленно бросается атаковать аммиак своей свободной электронной парой. Игра начинается:

$$HN{=}C{=}O + NH_3 \rightleftharpoons HN{=}C(-\bar{O}|^{\ominus})(-\overset{\oplus}{N}H_3) \rightleftharpoons (H_2N)_2C{=}O$$

Мочевина



Это открытие позволяет бесповоротно опровергнуть теорию «витализма», которая поддерживала идею, что «жизненная сила» была абсолютно необходима для синтеза органических соединений.

– Открытие синтетических подслащивающих средств – стопроцентный случай: сахарин (Фалберг и Ремсен, 1879), цикламат (Сведа, 1937), сахарный суррогат (Шлаттер, 1965) – хорошо знакомые названия.
– Открытие медикаментов, таких как пенициллин (антибиотик, Флеминг, 1928), вальпроивая кислота (антиэпилептик, Эймард, 1963) или цисплатин (противораковое, Розенберг, 1968)...
– открытие полимеров, таких как Бакелит (Баекеланд, 1906), Тефлон (Планкет, 1938) или еще Полиокс (Фоувел и Денисон, 1951)...

Диалоги, сценарии, истории и другие живописные аналоги

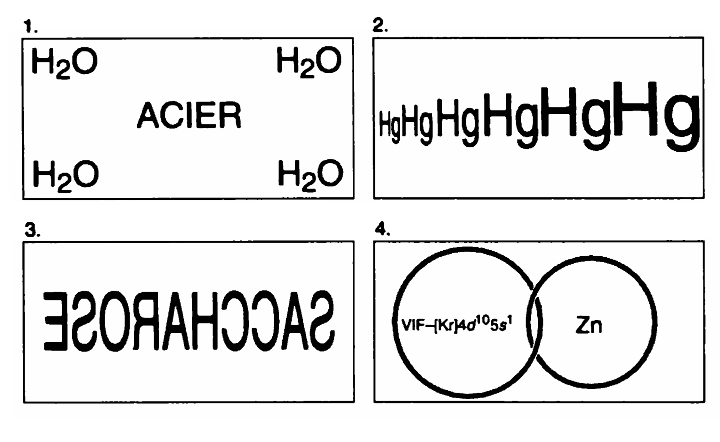
Диалоги, сценарии и аллегорические истории являются ценным инструментом, позволяющим лучше воспринять некоторые понятия элементарной химии. Живописные аналоги равным образом были предложены: так, две картины Дегаса, в данном случае, «Конец арабесков» и «Сидящая балерина, надевающая свои мягкие туфли», совершенно соответствуют смещенным и скрытым композициям таким, которые появляются в проектах, называемых Ньюмэн. Одна достаточно известная серия рисунков (I до XIII) была придумана Джоном Ж. Фортманом из Филологического государственного Университета в штате Огайо: она иллюстрирует в очень интуитивной манере множество концепций, часто плохо воспринимаемых. Комиксы (рисованные ленты) с химическим характером не остались в стороне. Наконец, жанр «музея Гревин»: в миниатюре он был даже осуществлен в Монтеррэй: различные сцены здесь напоминают исторические факты, отмечающие развитие химии.

Химические пазлы, Диньбаты® и кроссворды

Здесь подход химии становится откровенно игровым: игры в карты, домино, маджонг, пазлы и другие ребусы соперничают в том, чтобы придать химии привлекательноть. По поводу Диньбат® (болван), речь идет об игре, созданной в Англии Полом Зеллерсом, которая состоит из ребуса, где одна карточка с одним или

несколькими словами (или химическими знаками) точно передает определенное значение, которое читатель и гости открыли. Вот примеры:

1. Влажная сталь.
2. Расширение ртути.
3. *Инвертированная* сахароза (вследствие ее *гидролиза* и *мутационных вращений* освобожденных моносахаридов).
4. Сплав «живого серебра» (ртути) и цинка, то есть *амальгама цинка*, особенно применяемая в присутствии концентрированной соляной кислоты (HCl) во время трансформации карбонильной группы в метиленовую (*восстановление Клеммесена*).



Были предложены многочисленные кроссворды в стремлении передать наиболее жизненные научные концепции. И вот еще один, заставляющий читателя применить проницательность, в качестве химического жеста приветствия (подмигивания):

Ответы можно искать в беспорядочном списке, приведенном ниже. В скобках даны французские эквиваленты ответов, которые полностью заполняют кроссвордную сетку. — *Прим. пер.*

По горизонтали

I. Символ «тера джоуль»; его имя, также как и имя аббата Мариотта, связано с законом сжатия газов.

II. Аппарат используемый для того, чтобы удержать тепло газа из домен; химический символ элемента наиболее отвечающего своей природе; химический символ щелоч-



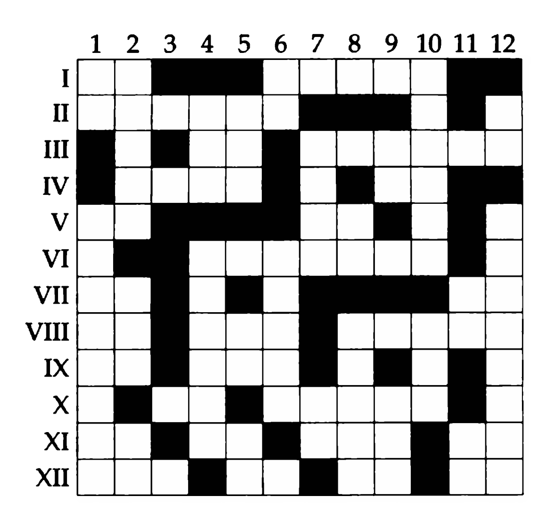
ного металла, окрашивающего пламя свечи Бунсена в голубой лавандовый цвет.

III. Символ, обозначающий атомную массу; одна из трех атомных ортогональных орбитальных областей атома азота; имя этого изобретательного химика, связанное одновременно и с технологией выделения серы, и с технологией рафинирования нефти богатой серой (*нефть скунса*).

IV. Английский акроним, обозначающий «незанятая молекулярная орбитальная область с наименьшей энергией»; одна из двух букв, служащих для обозначения абсолютной конфигурации хирального углерода; символ металла, оксид которого применяется как белый пигмент.

V. Химический символ металла, использующегося в производстве полупроводников; аббревиатура обозначающая «молекулярная орбитальная область»; символ элемента, этимология названия которого напоминает, что он не поддерживает дыхание, то есть жизнь; одна из двух букв, позволяющая характеризовать диастерео-изомеры типа *цис/транс*.

VI. Химический символ элемента, один изотоп которого *расщепляется*, тогда как другой *обогащается*; имя газа, называемого иной раз «болотный газ»; химический символ галогена, являющегося сублиматом.



VII. Химический символ, название которого происходит от Иттербии, наименования одного шведского местечка; символ, префикс которого, помещенный перед единицей, умножает ее на 10^{18}; маленькими буквами это — база неперовых логарифмов; химический символ радиоактивного металла, который является основным в группе, к которой принадлежит, точно как лантаниды в блоке f.

VIII. Аббревиатурный знак, сопровождающий иногда значение функции состояния, выражающегося сегодня в Дж/К; аббревиатура взрывоопасной производной толуола; префикс, обозначающий, что углеводород реализовал закрытие углеродной цепочки, теряя два атома водорода.

IX. Химический символ металла из группы редкоземельных металлов; природная смесь азота, кислорода и других мелких ингредиентов; химический символ элемента открытого, как говорят, Шееле в 1773 году и Пристли в 1774 [в реальности это голландец Корнелиус Ван Дреббел (1572—1634), который почти на два века раньше сумел получить этот элемент, потому что он ему был необходим для подводной лодки, которую он построил и которая отлично функционировала]; буква, характеризующая атомные бомбы в противоположность от водородных бомб, называемых бомбы Н; символ энтропии.

X. Символ единицы измерения силы тока; символ химического элемента, по поводу которого иногда применяют «лоток для промывки» во время его выделения; результат конденсации в основной среде двух молекул альдегида, обладающих водородом на их углероде в α; написанная маленькими буквами эта буква символизирует префикс, расположение которого перед единицой умножает ее на 10^{-18}.

XI. Химический символ редкого радиоактивного газа; химический символ элемента, атомное ядро которого содержит 54 протона; формула сернистого железа (II); химический символ металла, который кричит и который может быть настигнут чумой.

XII. Формула хлорида дейтерия; символ вольт-ампера; химический символ неметалла, этимология названия которого напоминает Луну, и который применяется при конструировании фотоэлектрических ячеек; химический символ, который находится справа от вольфрама в таблице Менделеева.



По вертикали

1. Химический символ искусственного элемента, электронная конфигурация которого [Kr]$4d^6$ $5s^1$; входное отверстие в верхней части доменной печи, через которое подают внутрь минерал, флюс и топливо.
2. Единица эквивалентная 0,238 калорий; три первых буквы слова, являющегося синонимом слова «транспозиция»; формула группы изонитрила.
3. Химический символ вольфрама; символ, обозначающий внутреннюю энергию; символ массового числа; моносахарид, представленный в проекции Фишера, принадлежит к этой серии, когда хиральный углеводород, характеризующийся наибольшим номером, несет гидроксил слева.
4. Аббревиатура, обозначающая очень малую концентрацию; элементы, которые имеют тенденцию уступать электроны.
5. Одно из двух определений, характеризующих природу аддитивного соединения, являющегося результатом циклического присоединения Дьелс-Адлера; маленькими буквами символизирует электрон; химический символ элемента, который дает место формированию красного осадка с диметилглюоксимом; символ единицы энергии, использующийся в ядерной физике.
6. Химический символ элемента, представляющего собой темно красную жидкость; префикс, который в химической номенклатуре обозначает четыре; буква греческого алфавита, символизирующая вращательную возможность.
7. Первая буква имени немецкого ученого, получившего нобелевскую премию 1909 года по химии за свои работы по катализу и скорости реакций; формула гидроксида франция; английская аббревиатура, обозначающая, что напиток происходит из ферментации, называемой базовой.
8. Химический символ элемента, атом которого содержит 39 электронов; символ постоянной совершенного газа; формула соли, происходящей из нейтрализации кислоты НА основанием МОН; благодаря им генетическая информация записана в молекуле ДНК, затем переписана в РНК для того, чтобы выразиться в протеинах.
9. Символ литра; химический символ радиоактивного галогена; химический символ азота; половая хромосома, представленная только у мужчин; суффикс, характеризующий названия углеводов.

10. Красный краситель, полученный при обработке флюоресцеин бромом; символ единицы количества тепла, эквивалентной 4,185 джоуля.
11. Символ элемента, новая разновидность которого (уже известны две!) недавно открыта профессорами Г.В. Крото, Р.Е. Смолей и Р.Ф. Карл. Эти исследователи его назвали «Букминстерфуллерен» – эта разновидность принадлежит к группе молекул в форме футбольного мяча, «фуллерен» – в честь архитектора Букминстер Фуллер, который реализовал строительство геодезических куполов, представляющих собой сборку гексагонов и пентагонов; суффикс, характеризующий альдегиды; химический символ элемента, нитрат которого применяется в пиротехнике для окрашивания пламени в темно красный цвет.
12. Формула гидрида калия; старое название неразветвленного парафина, обладающего восемью атомами углерода, первая буква которого будет затем опущена.

Решение

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	T	J				B	O	Y	L	E		
II	C	O	W	P	E	R				O		K
III		U		P	X		F	R	A	S	C	H
IV		L	U	M	O		R		T	I		
V	G	E					O	M		N		E
VI	U			M	E	T	H	A	N	E		I
VII	E	R		E		E					A	C
VIII	U	E		T	N	T		C	Y	C	L	O
IX	L	A		A	I	R		O		A		S
X	A		A	U		A	L	D	O	L		A
XI	R	N		X	E		F	E	S		S	N
XII	D	C	L		V	A		S	E		R	E

I) ТДж (TJ); Бойль (Boyle).
II) Каупер (cowper); O (O); K (K).
III) Ar (U); px (px) ; Фраш (Frasch).
IV) Люмо (lumo); R (R); Ti-титан (Ti).



V) Ge (Ge); MO (OM); N(N); E (E).
VI) U (U); метан (methane); I (I);
VII) Yb (Er); E (E); e (e); Ac (Ac).
VIII) UE (UE); тол (TNT); цикло- (cyclo-).
IX) La (La); воздух (air); O(O) ; A (A); S (S).
X) A (A); Au (Au); Альдоль (Aldol); a (a).
XI) Rn(Rn); Xe (Xe); FeS (FeS); Sn (Sn).
XII) DCl (DCl); VA (VA); Se (Se); Re (Re).

1) Tc (Tc); колошник (gueulard).
2) Джоуль (joule); ПЕРестановка (REA); NC (NC).
3) W (W); U (U); A (A); L (L).
4) PPM (PPM); металлы (metaux).
5) Экзо (exo); e (e); Ni (Ni); eV (EV).
6) Br (Br); тетра (tetra); a (a).
7) O (O); FrOH (FrOH); LF (LF).
8) Y (Y); R (R); MA (MA); коды (codes).
9) Л (L); At (At); N (N); Y (Y); оза (ose).
10) Эозин (eosine); КАЛория (cal).
11) C (C); аль (al); Sr (Sr).
12) KH (KH); эйкозан (eicosane).

ГЛАВА 11

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ: НЕОБЫЧАЙНЫЕ АСПЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГАСТРОНОМИИ

Пятый фундаментальный вкус

До этого момента мы классически различали четыре фундаментальных вкуса (сладкий, соленый, кислый, горький), которые в пищевой промышленности комбинируются в различных пропорциях и концентрациях, придавая, таким образом, каждому блюду свой хорошо определенный вкус. В реальности пятый вкус, названный юмами, дополняет сегодня этот арсенал! Это слово, придуманное в Японии профессором Икеда, и которое может быть переведено как *прелестный*, соответствует вкусу глутамата натрия [Е-621, $HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COO^{\ominus}Na^{\oplus}$], аминокислоты, которая была выделена из бульона комбю (очень ценная водоросль). С тех пор Е-621 широко используется как усилитель вкуса в кухне Дальнего Востока. В реальности, когда мы пробуем какой-либо продукт, испытываемые вкусовые ощущения соответствуют тому, что нам передают наши вкусовые папиллы, но также и тому, что наше сверхчувствительное обоняние детектирует в функции времени. Как в случае деликатной туалетной воды наиболее улетучивающиеся молекулы, то есть наиболее маленькие, будут детектированы первыми. Это только в течение жевания другие молекулы станут испаряться и достигать носовой полости. Химики, разумеется, достигли успеха в идентификации всей серии молекул, которые являются главными носителями вкусов пищи. Таким образом, фокусируясь на растительном королевстве, ацетат изопентила соответствует вкусу банана, антранилат метила является молекулой, ответственной за тонкий аромат эфирного масла из цветов померанца и т.д. 2-(4-метилциклогекс-3-энил) пропан-2-тиол, что касается его, является соединением, которое в концентрации ниже один к миллиарду (то есть 1 к 10^9) придает грейпфруту его вкус, так утоляющий жажду! Последний пример: ничтожно малое количество разбавленного

Ацетат изопентила

$$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$$

Антранилат метила

$$C_6H_4(NH_2)-C(=O)OCH_3$$

2-(4-метилциклогекс-3-энил)пропан-2-тиол

$$CH_3-C_6H_8-C(CH_3)_2-SH$$

2-метокси-3-изобутилпиразина

$$C_4H_2N_2(OCH_3)-CH_2-CH(CH_3)_2$$

2-метокси-3-изобутилпиразина в олимпийском бассейне придавал ему очень тонкий запах зеленого перца!

Викторина

1. 3,3-диметилбутан-2-он («Пинаколон», который является результатом перестановки называемой «пинаколовой») имеет точно такой же запах, что и экстракт камфорного дерева. Здесь представлены структуры этих двух молекул:

$(CH_3)_3C—C(=O)—CH_3$ и

3,3-Диметилбутан-2-он
(«Пинаколон»)

1,7,7-Триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он
Камфара

Перерисуйте эти две структуры и идентифицируйте их общие атомы, в общем, попытайтесь установить осмотическую последовательность, которая предполагалась бы для фиксирования в обонятельном рецепторе.

Ответ

Камфара

Пинаколон



2. В городе Вал-Дор, в регионе Абитиби-Темискаминь (Квебек), более 140 тонн золота было добыто в шахте Ламарк, которая эксплуатировалась с 1935 по 1985 годы. Что делали в случае опасности для того, чтобы отдать приказ об эвакуации из шахты для коллектива рабочих, оглушаемых шумом их мощных сверлильных установок?

Ответ

Добавляли в воздух, подаваемый в систему вентиляции, дурно пахнущий газ, например, сероводород (H_2S), газ, запах которого напоминает тухлые яйца, в достаточно безобидной концентрации 0,002 мг/л. Ощущение тошнотворного запаха было сигналом тревоги.

Также, к несчастью, следы 2,4,6-трихлоранизола в пробке из пробкового дерева являются причиной неприятного вкуса закупоренного вина. Эта проблема будет полностью исключена в будущем, так как технология удаления этой молекулы выделением с помощью сверхкритического CO_2 была осуществлена.

Чувство обоняния сильно варьируется от одного человека к другому. Считается, что треть населения неспособна чувствовать тонкий запах одного трюфеля, этого подземного гриба прозванного «черный алмаз Перигора». Эта изменчивость во вкусовых ощущениях объясняет, почему некоторые продукты ненавидимы одними и, наоборот, очень востребованы другими (пример: «личинки» саговой пальмы, ненавидимые европейцами, рассматриваются как настоящий деликатес во Вьетнаме). В этом контексте нельзя обойти молчанием существование одного достаточно крупного фрукта, в данном случае дуриана, который продается на рынках в Таиланде. Названн он «королем фруктов», его кремообразная плоть восхитительна, но тошнотворный запах, который он выделяет в зрелости является таким, что его запрещено приносить в отель или в аэропорт!





От кисло-сладкого в столовом шпорце, проходя через горечь тонизированных сод

Десерт является по определению **сладким**. Изначально подслащивающим средством преимущественно был мед (содержащий, в основном, фруктозу), истинно божественный подарок. Как другие натуральные сахара необходимо упомянуть известный канадский кленовый сироп, который жители Квебека во время праздника святой Екатерины выливают на снег (получая из клена) для того, чтобы получить сорт мягкой карамели. По диетической причине сахар из тростника или свеклы (то есть сахароза) иногда заменяется подслащивающими средствами не несущими калорий и более сладкими: асесульфрам-К (Е950), аспартам-Na (Е952) и сахарин (Е954).

Кислый вкус (также называемый кисловатый, с кислинкой) происходит, например, из-за уксуса (уксусная кислота, CH_3COOH) в пикантном пекинском супе.

Когда вкусы достаточно контрастные, такие как кислый и сладкий, совмещаются, говорят о кисло-сладком. Неоспоримо, что в Китае кисло-сладкая кухня является наиболее изысканной. Блюда, как крабы в кисло-сладком соусе или утка в красном соусе, очень ценились уже императорами в Закрытом городе, наряду с медвежьей лапой и прочими губами обезьяны!

Несоленое блюдо является пресным. Пищевая соль, NaCl, служит с незапамятных времен для того, чтобы приправлять и консервировать продукты. Использование солений для того, чтобы вызывать жажду (столовый шпорец), широко применялось в постоялых дворах в средние века и продолжается до наших дней с легкой закуской. Что может быть прелестнее сырого редиса с солью!

Кофеин дает **горький** вкус. Горечь есть характеристика органолептическая, преимущественно, от алкалоидов, эти огромные содержащие азот молекулы (хинин, стрихнин...) находятся в некоторых растениях (хинное дерево, чилибуха...). Алкалоиды являются очень активными веществами в качестве медикаментов, но они также являются и очень токсичными. Это, без сомнений, объясняет отвращение, которое мы испытываем от горького вкуса, хотя он иногда востребован в некоторых напитках, называемых «тоники» и содержащих хинин.

Приготовление пищи или как создать новые молекулы вкуса

Многие продукты содержат молекулы, которые им придают вкус без необходимости их варки. К этому случаю относятся фрукты, овощи, некоторые моллюски и т.д. Другой тип пищи требует приготовления для того, чтобы стать легкопереваримаемым и аппетитным. Картофель не едят сырым! Такие растения накапливают энергию в форме крахмала, а не в виде глюкозы, потому что они могут быть омыты дождями. Молекулы, которые входят в соединение крахмала (амилоза и амилопектин), являются полимерами глюкозы. Варка позволяет гидролизовать эти сложные молекулы, более коротко сделать эту пищу более мягкой и легкопереваривамой. Такой наиболее важный химический феномен, который происходит во время приготовления продуктов питания, называют «реакция Мэйарда», по имени французского врача, опубликовавшего в 1912 году статью, которая описывала ее принципиальные этапы.

Эта реакция перегруппировывает различные процессы, более или менее понятные (перестановка Амадори, деградация Стрекера, конденсация альдоля...), которые выражаются подрумяниванием (смотри для примера хлебную корку, «хорошо» прожаренное мясо) и выделением ни с чем не сравнимого запаха, которые усиливают привлекательность продукта. В действительности разные реакции происходят немного случайным образом между свободными аминогруппами разветвленных протеинов и настоящими углеводами, и это при воздействии температуры варки, pH и содержанию в воде. Более одного миллиона разных молекул можно было идентифицировать, среди которых пиразины, фурраноны, тиазолы и меланоиды. Одна очень необычная молекула была признанна ответственной за запах мяса: речь идет о дисульфате бис(2-метилфур-3-уль), который в настоящее время широко применятся в индустрии синтетических продуктов. Реакция Мэйарда происходит только при температуре свыше 140°C, так что затрагивается только поверхность мяса. Внутри вода, содержащаяся в мясе, не может быть разогрета свыше 100°C без того чтобы стать паром! Вот почему кухня приготовления мяса в выпуклой посуде, где в небольшое количество масла кладут мясо, порезанное на небольшие кусочки (то есть «затрагиваемая» поверхность увеличивается), является такой вкусной!



Красное мясо является, по существу, мускулами, которые происходят от животных достаточно активных и должных постоянно быть на ногах (например, лошадь или бык). Содержание миоглобина (белок, ответственный за перенос кислорода) в их фибрах значительно повышенное, так как актин и миозин, гарантирующие сокращения, черпают свою энергию, разлагая жиры, что потребляет немало кислорода. Это из-за миоглобина этот тип мяса красный точно так же, как кровь красная из-за присутствия гемоглобина. Рыбы, напротив, поддерживаются водой, так что они не имеют необходимости обладать мышцами с красными волокнами. Их мускулы строятся из фибр, называемых белыми (с действием быстрым и коротким), которые берут свою энергию из гликогена, который метаболизируется без необходимости кислорода и, значит, без миоглобина. Вот почему тело рыб обычно белое. Только некоторые рыбы, как некоторые акулы и тунец, будучи плотнее воды, должны поддерживаться в «перенапряжении» в своей водной среде. Их тело, таким образом, богато миоглобином, что выражается в красноватом оттенке.

Мировое турне в виртуальном гастрономическом меню

Химики часто являются ценителями кухни. В книге рецептов разных известных профессоров даются секреты их любимых рецептов. В этом же состоянии духа вот очень «специальное» меню для любителей рыбы, единственная цель которого — это открыть вам удивительный способ приготовления некоторых блюд.

Крепкий бульон из ласточкиных гнезд (Китай)

Речь идет о бульоне из утки, гарнированной гнездами ласточек (очень дорогими), — в данном случае сухие фрагменты гнезд, которые салангана (новокаледонская ласточка) строит со своей слюной, после того как проглотит водоросли и икру, что ему дает вязкую консистенцию (присутствие растительного студня агар-агар) и очень характерный запах.

Сашими Фугу (Япония)

Печень и яичники Фугу, также называемого тетродон или еж-рыба, содержат грозное вещество, а именно тетродотоксин, который в 100 раз более токсичный, чем стрихнин.

Тетродотоксин

Таким образом, точность нарезки этой необработанной рыбы имеет первостепенную важность. Нарезанная очень тонко, с редисом, водорослями и васаби (зеленая японская горчица), это — одно из наиболее изысканных блюд японской кухни.

Лютфиск (Норвегия) или Севиш (Перу)

Лютфиск, треска, засоленная и высушенная на воздухе на палках, стокфиш, которая вымачивается, затем обрабатывается известью, $Ca(OH)_2$, и содой, Na_2CO_3. Эта сильно щелочная среда дает место образованию студнеобразной массы. После обильного полоскания и жарки эту рыбу подают вместе с пюре из горошка и картофелем, и все это кушается с помощью нескольких стаканов аквавита (скандинавская водка)!

В противоположность, по шкале pH, севиш является способом «прихватить» нарезанную сырую рыбу в кислом маринаде, сделанном из сока лайма. После вымачивания в этом соке рыбу подают холодной, вместе с кружочками лука, маленькими кусочками перца и початками кукурузы.

Выбор сыров: бри (Франция), пармезан (Италия), голубой стилтон (Великобритания), манчего (Испания)

Бри, который, согласно Таллейранду, является «королем сыров», есть сыр из обычного коровьего молока региона Иль-де-Франс. Пармезан (parmigiano reggiano), может называться «королем ита-



льянских сыров». Он был привезен во Францию герцогиней Парма, откуда его название. Стилтон изготовляется в английском городке Стилтон, с полным правом рассматривается как один из лучших сыров в мире. Наконец, манчего – отличный сыр из козьего молока, уроженец Манча (Кастилия).

Мгновенное шоколадное мороженое (Великобритания, США)

Обычно шоколадное мороженое приготавливается замораживанием в мороженице или в турбине для приготовления мороженого приготовленной массы с шоколадной базой, яичным желтком, сахаром и молоком. Благодаря процедуре профессора Петера Бархама возможно изготовить такое мороженое на «месте» перед гостями, осторожно добавляя (защитные очки) жидкий азот (–196°C) в смесь положенную в металлическую емкость. Размешивая все это деревянной ложкой, получаем отличное мороженное, легкое (многочисленные воздушные шарики) и маслянистое (микрокристаллы льда).



Викторина

На рыбном прилавке регулярно находят рыбу, называемую «дорада», иногда написанную как «аурата». Идет ли речь об одной и той же рыбе?

Ответ

Единственная королевская аурата, Sparus auratus, характеризуемая золотистым полумесяцем, который идет от одного глаза к другому (золотая бровь), может писаться с «ау», как Au – химический символ золота. Другие спариды пишутся через «до», как серая дорада (вьюрок, Spondyliosoma cantharus) и розовая дорада (пагель или краснопёрая рыба, Pagellus erythrinus или bogaraveo).

Глоссарий

А

Абсорбция. Удержание газа (или жидкости) в твердом, тонко измельченном теле, то есть имеющем большую поверхность контакта.

Азеотропная смесь. Смесь двух жидкостей, которая кипит при постоянной температуре как чистое вещество.

Активность оптическая. Проявляемое антиподами свойство отклонять плоскость поляризации света под некоторым углом, первый – слева направо, по движению часовой стрелки, и другой – справа налево, против движения часовой стрелки. Говорят, соответственно, об антиподах правовращающем (+) и левовращающем (–).

Анион. Отрицательный ион, который направляется к аноду (положительный электрод) в процессе электролиза.

Анод. Входящий электрод электрического тока в электролизере, то есть положительный полюс. В батарейке это отрицательный электрод. На аноде всегда происходит окисление.

Аномеричный. Говорится об полуацетальном углероде циклического углевода (моносахарида), который (углерод), будучи новым хиральным центром, может принять конфигурацию α или β.

Антипод. Говорится о каждом из двух стереоизомеров, которые не совпадают в отношении зеркальных образов.

Ароматичный. Говорится о циклическом и плоском соединении (с или без гетероатома), в котором представляется система двойных сопряженных связей, главным образом, за счет свободных электронных пар так, чтобы реализовать полное восстановление не локализированных электронов, число которых соответствует числу, получаемому по формуле $4n + 2$ (правило Хакеля).

Ахиральность. Свойство молекулы, обладающей плоскостью симметрии, которая совпадает со своим зеркальным отображением.

Ацеталь. Соединение, представляющее свойства двух эфиров, связанных с одним и тем же атомом углерода [$-CH(OR)_2$].

В

Возгонка. Прямой переход вещества из твердого состояния в газообразное.

Восстановитель. Реактив, который уступает электроны окислителю. Восстановитель окисляется.

Восстановление. Принятие электронов. Уменьшение степени окисления.

Г

Гидрон. Название смеси катионов $^{1}H^{\oplus}$, $^{2}H^{\oplus}$, $^{3}H^{\oplus}$, происходящие из водорода в своих естественных изотопических пропорциях.

Д

Диастереоизомеры. Стереоизомеры, которые не являются зеркальными отображениями, то есть антиподы.

Дисмутация. Окислительно-восстановительная реакция, в течение которой один и тот же реактив подвергается в одно и то же время и окислению, и восстановлению. Обратная операция коммутации.

Дистилляция. Разделение компонентов жидкой смеси посредством ее испарения – в зависимости от их температур кипения – и последующей конденсации с помощью некоторого охладителя.

Е

Единица атомной массы. Единица равна одной двенадцатой массы атома углерода 12, есть $1{,}66056 \times 10^{-27}$ кг.

З

Закон Авогадро. Одинаковые объемы газа при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое количество молекул.

Закон Бойля-Мариотта. При постоянной температуре давление данной массы газа обратно пропорционально его объему.

Закон Гей-Люссака. При постоянном давлении объем массы данного газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

Закон Грахама. При данных давлении и температуре скорость диффузии газа изменяется обратно пропорционально квадратному корню от его молярной массы.

Закон состояния идеальногогаза. $PV = nRT$, где P – давление, V – объем, n – количество молей, R – молярная газовая постоянная (например 8,31 Дж/(К·моль)) и T – абсолютная температура.

Закон сохранения энергии. Смотри «Принципы термодинамики».

Закон Фарадея. Во время электролиза масса данного вещества, которая производится вследствие прохождения некоторого количества электричества, является пропорциональной молярной массе этого вещества, деленной на число потребленных (произведенных) электронов формульной единицей, отсюда получается, что 1 моль электронов соответствует 96940 кулонов (1 фарадей).

Закон Шарля. При постоянном объеме давление, действующее в данной массе газа, является прямо пропорциональным его абсолютной температуре.

Замерзание. Переход жидкости в твердое состояние вследствие понижения температуры.

И

Изомерия. Существование химических соединений, которые обладают одинаковой молекулярной формулой, но имеют различное строение, т.е. структурную формулу.

Изотопы. Атомы одного элемента (одинаковое количество протонов), обладающие разными количествами нейтронов. Их атомное число, таким образом, одинаковое, но их атомные массы разные.

Ион сложный. Центральный металлический катион, окруженный лигандами, которые являются нейтральными или анионными атомами или группами атомов.

Испарение. Переход некоторой жидкости в газообразное состояние.

К

Катализатор. Вещество, которое ускоряет протекание химической реакции, полностью оставаясь неизменным в конце реакции.

Катион. Положительный ион, который направляется к катоду (отрицательный электрод) в процессе электролиза.

Катод. Выходящий электрод электрического тока в электролизере, то есть отрицательный полюс. В батарейке это положительный электрод. На аноде всегда происходит восстановление.

Кинетика химическая. Наука о скоростях химических реакций, приводящая к наилучшему пониманию их механизмов.

Кипение. Переход жидкости в газообразное состояние при определенной температуре, когда обе фазы находятся в равновесии.

Кислота. По Аррениусу речь идет о веществе, которое при растворении в воде образует ионы водорода (протоны, $H^{\oplus}$). По Бронстеду-Лоури кислотой является вещество, которое способно уступить протон акцептору, называемому основанием. Наконец, по Левису кислота принимает электронную пару некоторого основания Левиса, т.е. проявляет свойства электрофилов.

Коммутация. Говорится об окислительно-восстановительной реакции, во время которой реактивы, содержащие один и тот же элемент с разными уровнями окисления, реагируют с тем, чтобы сформировать одно единственное соединение, в котором упомянутый элемент находится в промежуточной степени окисления. Если наоборот, то – дисмутация.

Конденсация. 1. Переход газа в жидкое состояние. **2.** Соединение двух органических молекул (приводящее к одну единственному продукту) с отрывом какой-нибудь небольшой молекулы (например, H_2O).

Конфигурация. Точное пространственное расположение атомов, связанных с хиральным центром.

Конфигурация абсолютная. Различение, с помощью пространственных описателей *R* или *S*, некоторой хиральной молекулы по отношению к ее зеркальному отображению.

М

Масса атомная. Элементарная масса данного атома, учитывающая обычную изотопную композицию этого атома по отношению к одной двенадцатой массы изотопа углерода 12.

Масса молярная. Масса одного моля определенных молекул, которая на практике определяется подсчитыванием суммы атомных масс (выраженных в граммах) всех составляющих атомов.

Мезо. Говорится о соединении, содержащем множество хиральных центров, но который, из-за присутствия плоскости симметрии, является совпадающим со своим зеркальным отображением. Такая молекула оптически неактивная вследствие внутренней компенсации.

Моль. Количество вещества, содержащее столько частиц (атомов, молекул и т.д.) сколько имеется атомов в 0,012 кг углерода 12.

Моляльность. Это, для некоторого раствора, концентрация, выраженная в количестве молей составляющей на один килограмм растворителя.

Н

Намыливание. Необратимый гидролиз сложного эфира в основной среде.

Напряжение поверхностное. Количество работы, требуемой для того, чтобы увеличить поверхность жидкости.

О

Объем молярный газа. Объем, занимаемый 1 молем газа, находящегося в своем естественном состоянии при данных температуре и давлении. При нормальных условиях он соответствует, для идеального газа, 22,4 литра.

Окисление. Потеря (передача) электронов. Повышение степени окисления.

Окислитель. Реактив, который принимает электроны, происходящие из восстановителя. Окислитель восстанавливается.

Ослабление адиабатическое. Расширение газа без получения тепла извне, что приводит к тому, что работа, выполняемая газом, производится за счет внутренней энергии газа.

Основание. По Аррениусу речь идет о веществе, которое растворяется в воде, высвобождая гидроксид ионы $OH^{\ominus}$. По Бронстеду-Лоури основанием является вещество, которое способно принять протон ($H^{\oplus}$) от поставщика, называемого кислотой. Наконец, по Левису основа предоставляет электронную пару некоторому акцептору, называемому кислотой Левиса, короче, проявляет свойства нуклеофилов.

П

Пара кислота-основание. Понятие, подчеркивающее, что в теории Бронстеда-Лоури все кислоты вследствие передачи протона находятся в форме своего сопряженного основания и что дополнительно все основания трансформируются в сопряженную кислоту.

Парамагнетизм. Сила притяжения, действующая на вещество, обладающее непарными электронами, которое находится в магнитном поле.

Перестановка. Реакция, вызывающая миграцию атома(ов) внутри молекулы, что выражается перераспределением планировки связей, приводящей к изменению атомного скелета упомянутой молекулы.

Плавление. Переход твердого вещества в жидкое состояние при определенной температуре, когда обе фазы находятся в равновесии.

Показатель преломления. Число, выражающее отношение между скоростью света в пустоте и скоростью света в рассматриваемой среде распространения.

Поликонденсация на границе раздела. Процесс полимеризации на границе раздела двух несмешиваемых жидкостей, привлекающий повторяющиеся реакции конденсации и приводящий к образованию полимеров.

Полуацеталь. Соединение, состоящее из эфирной группы и гидроксильной группы, связанных с одним и тем же атомом углерода [−CH(OR)(OH)].

Постоянная равновесия. Значение в равновесии реакционного частного, которое является отношением величин (частичные давления или молярная концентрация), относящихся к продуктам (в числителе) и к реактивам (в знаменателе), каждая их этих величин возводится в ранг соответствующего стехиометрического коэффициента.

Правило октета. Проявляемая каждым элементом тенденция формировать ковалентные связи в таком виде, что восемь электронов занимают свой валентный слой.

Принцип Ле Шателье. Этот принцип, еще называемый «Принципом наименьших напряжений», утверждает, что некоторая химическая система, подвергнутая изменению каких-то факторов, управляющих ее равновесием, изменяется таким способом, чтобы уменьшить это изменение наилучшим образом возвращая систему в новое состояние равновесия.

Принцип неточности Хейзенберга. Принцип, утверждающий, что невозможно одновременно знать точно и расположение, и скорость фундаментальной частицы.

Принципы термодинамики. 1. Энергия не создается, не уничтожается; она трансформируется или, короче, сохраняется (закон сохранения энергии). **2.** Энтропия вселенной не может увеличиваться. **3.** Энтропия идеального кристалла любого вещества становится нулевой при 0 кельвинов.

Р

Равновесие. Состояние, которое достигается, когда скорости реакций прямой и обратной становятся равными. Речь, таким

образом, идет не о статическом понятии, а о динамическом, в противоположность тому, что предполагает замерший параметр концентрации реактивов и продуктов.

Разбавление. Операция, имеющая целью уменьшение концентрации растворенного вещества в растворе добавлением растворителя.

Раствор буферный. Раствор, содержащий слабую кислоту и ее сопряженное основание или слабое основание и его сопряженную кислоту; особенностью раствора является способность стабилизировать значение pH тогда, когда в него добавляется некоторое малое количество кислоты или основания (даже сильного).

Растворимость. Значение молярной концентрации насыщенного раствора

Растворитель. Среда, в которой, некоторое вещество было растворено для того, чтобы образовался раствор.

Рацемический. Смесь двух антиподов в равных пропорциях. Такая смесь является оптически не активной вследствие внутренней компенсации.

Реакция окислительно-восстановительная. Реакция между восстановителем и окислителем с передачей электронов от восстановителя окислителю: восстановитель окисляется, в то время как окислитель восстанавливается.

Резонанс. Ситуация, характеризующаяся тем фактом, что существуют различные правдоподобные формулы Левиса — они различаются исключительно распределением электронов — для того, чтобы представить данную молекулу, которая уникальна в своем роде.

Ротация мутационная. Модификация и, определенно, стабилизация, в некотором смысле, вращательного характера, когда моносахарид со свободной полуацетальной группой приводится в равновесие со своим двойником.

С

Сверхкритический. Располагающийся за пределами критической точки, которой является крайняя точка кривой перехода жидкость-пар.

Сверхпроводимость. Неограниченная циркуляция электрического тока в материале. То есть с практически нулевым сопротивлением, если только температура поддерживается ниже некоторого критического значения.

Сжижение (или конденсация). Переход газа в жидкое состояние.

Сплав. Вещество, являющееся результатом слияния разных элементов с металлом, которому переданы характерные металлические свойства.

Составляющая раствора. Вещество, которое было растворено в растворителе с целью сформировать раствор.

Состояние перехода. Расположение атомов в химической системе, достигнувшей вершины энергетического барьера, ведущего от реактивов к продуктам.

Способность вращательная. Измеренная величина угла вращения поляризованного света в перпендикулярной плоскости поляриметром некоторого образца хирального вещества.

Степень окисления. Всегда пишется в римских цифрах. Это – тот заряд, который имели бы атомы, если бы полностью отдали или приняли свои валентные электроны.

Стерео-изомеры. Изомеры, в которых атомное строение различается пространственным расположением связей, с другой стороны, идентично и касается одних и тех же атомов.

Строение. Частное пространственное устройство молекулы, способной принять другое строение вследствие вращений вокруг простых связей.

Т

Таутомер. Каждый из двух изомеров взаимно обращаемых элементов, являющихся результатом изменения позиции атомом водорода и одной множественной связи, короче, одной перестановки.

Температура абсолютная. Смотри шкала Кельвина.

Теория кинетическая газовая. Микроскопическая модель – базирующаяся на разных аксиомах – которая объясняет физические свойства газов, таких, какие наблюдаются в макроскопическом масштабе.

Теплоемкость молярная. Количество тепла (выраженное в джоулях), переданное 1 молю вещества, для того чтобы поднять его температуру на 1 К.

Термодинамика. Раздел физики и химии, объектом изучения которого является трансформация энергии, особенно преобразование тепло-работа. Смотри «Принципы термодинамики».

Точка кипения. Температура, при которой давление пара равно внешнему давлению. При этой температуре жидкая фаза находится в равновесии с фазой пара.

Точка плавления. Температура, при которой твердая фаза вещества находится в равновесии с жидкой фазой.

Транспозиция. Смотри «Перестановка».

У

Уравнение Аррениуса. $k = A\exp^{-Ea/RT}$, где k — постоянная скорости, A — пространственный коэффициент при экспоненте зависящий от частоты столкновений, $E_а$ — энергия активации, R — молярная газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Условия н.у. Для газа — условия нормальных температуры и давления; соответствуют 0°С (273,14К) и 1 атм. (101,3 кПа). В этих условиях 1 моль любого идеального газа занимает объем 22,4 л.

Ф

Флюоресценция. Радиоактивная релаксация, то есть сопровождающаяся испусканием фотонов, но немедленно прекращающаяся, когда возбуждающее излучение исчезает. Смотри также «Фосфоресценция».

Формула Хендерсона-Асселбаха. $pH = pK_а + \log M_{bc}/M_а$. Речь идет о формуле, позволяющей вычислить pH буферной смеси, где $pK_а$ — кологарифм константы кислотности концентрированной слабой кислоты, $M_а$ — ее молярная концентрация, M_{bc} — молярная концентрация ее сопряженного основания.

Формулы Леви. Методы написания молекулярных формул, в которых ковалентные связи представлены общей электронной парой, и когда избыток электронов распределяется, принимая в расчет, насколько это возможно, правило октета.

Фосфоресценция. Радиоактивная релаксация, то есть сопровождающаяся испусканием фотонов, но способная продолжаться некоторое время после исчезновения возбуждающего излучения, благодаря переходному запасу энергии в тройном состоянии.

Х

Хиральность. Свойство молекулы, не обладающей плоскостью симметрии, которая не совпадает со своим зеркальным отображением и существует, таким образом, в форме двух антиподов.

Ч

Число атомное. Число протонов атомного ядра. В случае нейтрального элемента это число соответствует также числу электронов, которые он содержит.

Число массовое. Сумма протонов и нейтронов, входящих в состав атомного ядра.

Ш

Шкала Кельвина. Шкала абсолютной температуры, такая, что T (в кельвинах) = T (в градусах Цельсия) + 273,15.

Шкала pH. Шкала, предложенная Соренсеном С.П., и предназначенная для определения концентрации ионов водорода ($H^{\oplus}$), а также для индикации кислотности ($pH < 7$) или основности ($pH > 7$) некоторого раствора.

Шкала Фаренгейта. Температурная шкала, основанная на существовании двух фиксированных точек, в данном случае температуры плавления специальной смеси льда и аммиачной соли (0°F) и температуры человеческого тела (100°F). T (в градусах Фаренгейта) = 1,8 × T (в градусах Цельсия) + 32.

Шкала Цельсия. Температурная шкала, основанная на существовании двух фиксированных точек, в данном случае, температуры плавления льда (0°C) и температуры кипения воды (100°C) при атмосферном давлении.

Э

Эвтектика. Свойство некоторых твердых смесей в специальных пропорциях плавиться при хорошо определенной температуре точно так же, как чистое вещество.

Электролиз. Реализация одной химической реакции, обычно не спонтанной, под действием внешнего источника электрического тока.

Электроотрицательность. Способность атома, соединенного ковалентной связью с другим атомом, притягивать к себе электронное облако, гарантирующее связь, что создает частичный заряд на уровне рассматриваемых атомов. По шкале электроотрицательности Полинга фтор имеет 4.

Энергия активации. Энергия, необходимая для того, чтобы некоторая химическая система перешла из фундаментального состояния в состояние переходное. В других словах, это — энерге-

тический барьер, который должны преодолеть реактивы для того, чтобы стать продуктами, или еще минимальная кинетическая энергия, которую должна присутствовать при межмолекулярном столкновении для того, чтобы реакция запустилась.

Энергия связи. Вариация энтальпии, сопровождающая образование (экзотермическое) одного моля валентной связи X—Y из индивидуальных атомов X и Y в газообразном состоянии. Очень часто энергия связи уподобляется величине, исходящей из процедуры ее измерения, то есть энергии разрыва упомянутой связи (знак, которой отрицательный).

Эпимер. Каждый из диастереоизомеров, включающих в себя много хиральных центров, которые представляют противоположную конфигурацию относительного одного и того же центра.

Эффузия газа. Выделение газа через небольшое отверстие, как например, если проколота шина.

Я

Ячейка фотогальваническая (или фотоэлемент). Устройство, в котором полупроводник позволяет трансформировать электромагнитное излучение в электрический ток.

Ячейка элементарная. Параллелепипед, трехмерное повторение которого порождает кристаллическую решетку.

Ячейка электролитическая (или электролизер). Электрохимическая ячейка, в которой происходит электролиз.

Поль Деповер
О, Химия!
Необыкновенные химические викторины, сеансы магии
и прочие веселые истории!
Москва:
Техносфера, 2008. – 176 с. ISBN 978-5-94836-159-8

Не нужно верить тому, что химия – наука таинственная и непонятная. Цель этой книги – проиллюстрировать основные понятия химии с помощью опытов, забавных историй и других интеллектуальных развлечений.

Автор книги преподает химию вот уже 30 лет в Католическом Университете Лувена (Брюссель). Этот труд – плод его практического опыта, а также общения с преподавателями северо-американских университетов, стремящихся к тому, чтобы молодое поколение полюбило химию.

Книга представляет интерес для преподавателей, студентов, а также всех тех, кто хочет шутя разобраться в механизме химических реакций.

Paul Depovere

Oh, la Chimie !

Quiz, tours de magie et autres anecdotes chimiques extraordinaires

DUNOD

ISBN 978-5-94836-159-8
ISBN 2 10 048455 9 (фр.)

Заявки на книги присылайте по адресу:
125319 Москва, а/я 594
Издательство «Техносфера»
e-mail: knigi@technosphera.ru
sales@technosphera.ru
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
http://www.technosphera.ru

Поль Деповер

О, Химия!
Необыкновенные химические викторины,
сеансы магии и прочие веселые истории!

Редактор – В.Н. Грасевич
Компьютерная верстка – В.В. Павлова
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев, А.В. Кочеткова
Дизайн – И.А. Куколева
Корректор – Е.М. Конова
Выпускающий редактор – О.В. Смирнова
Ответственный за выпуск – С.В. Зинюк

Формат 84 x 108/32. Печать офсетная.
Гарнитура Ньютон.
Печ.л. 5,5. Тираж 2000 экз. Зак. № 2426
Бумага офсет №1, плотность 65 г/м^2.

Издательство «Техносфера»
125319, Москва, ул. Краснопролетарская, д.16, стр.2

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»

Отпечатано в ППП «Типография «Наука»
Академиздатцентра «Наука» РАН
121099 Москва, Шубинский пер., 6

Поль Деповер

О, Химия!

Необыкновенные химические викторины, сеансы магии и прочие веселые истории!

Поль Деповер - профессор Католического Университета Лувена (Брюссель), преподаватель с 30-летним стажем

Хорошие преподаватели химии умеют показать и объяснить юным коллегам химические понятия через зрелищные "завораживающие" опыты, которые отражают главные законы химии. Прочитав книгу, вы узнаете, почему в теплое время куры несут яйца с хрупкой скорлупой; как кальмары защищаются от хищников; почему кипяченая вода замерзает быстрее сырой или как поместить солнце в бочонок! Эта книга объединит всех интересующихся химией.

ДЛЯ УМНЫХ И ТВОРЧЕСКИ МЫСЛЯЩИХ ЛЮДЕЙ - НОВАЯ КНИЖНАЯ СЕРИЯ "ДЛЯ КОФЕЙНИКОВ" ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА". ЕСЛИ ВАМ НУЖНО КРАТКОЕ, ПРОСТОЕ И ПРАКТИЧНОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ -


ISBN 978-5-94836-159-8
9 785948 361598 >